

SÉRIE E

N° D'ORDRE : 33

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MAURICE BERNARD

AGRÉGÉ DES SCIENCES PHYSIQUES

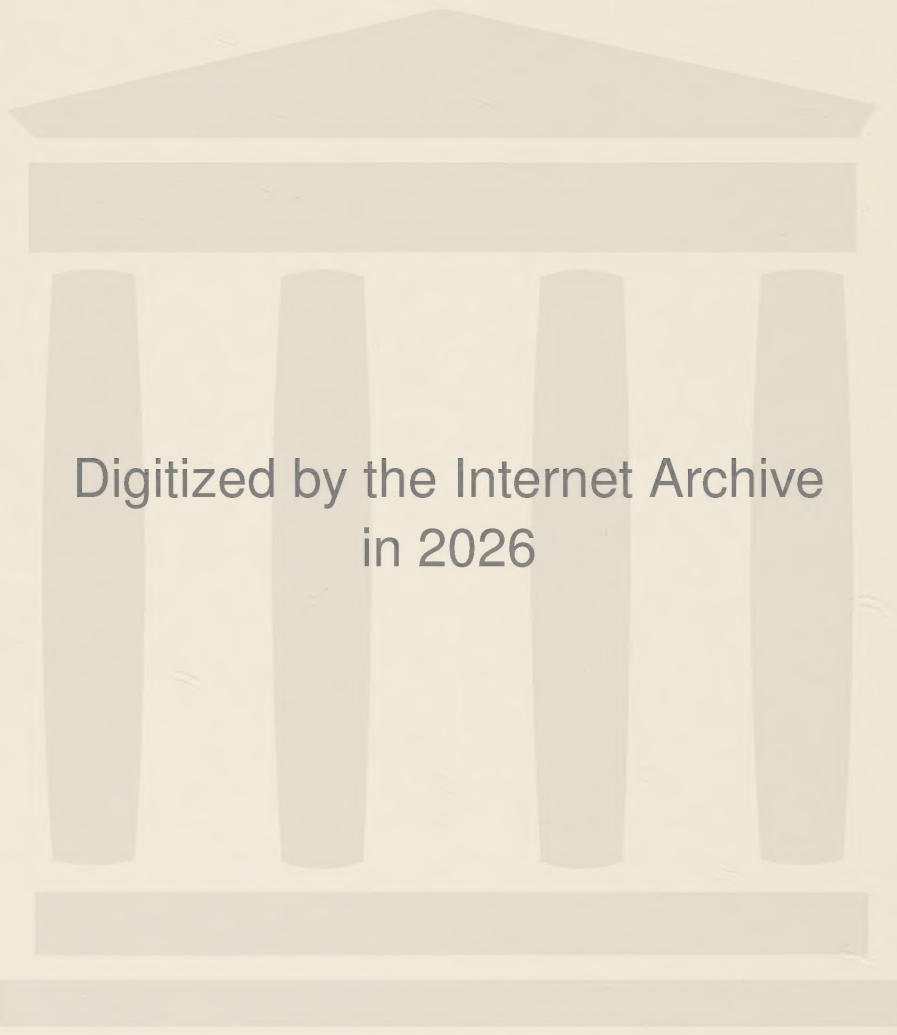
1^{re} THÈSE. - Etude des transformations du sulfate de potassium.

2^e THÈSE. - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 27 Juin 1961 devant la commission d'examen.

M.M. DUBOIS *Président.*

HOCART	}	<i>Examineurs.</i>
RAMBAUD		
AVAN		



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546617_0014

SERIE E

N° D'ORDRE 33

T H E S E S

PRESENTEES

A LA FACULTE DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITE DE CLERMONT-FERRAND

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Maurice BERNARD

Agrégé de l'Université

1ère THESE: ETUDE DES TRANSFORMATIONS DU SULFATE DE POTASSIUM .

2ème THESE: PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE.

Soutenues le 27 Juin 1961 devant la commission d'examen

MM. DUBOIS

Président

HOCART

RAMBAUD

AVAN

Examineurs

1910

N. D. 1010

1910

1910

A LA FACULTE DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITE DE CHICAGO-CHICAGO

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

par

MAURICE BERNARD

présenté



1910 THÈSE: ETUDE DES TRANSFORMATIONS DU POTASSIUM

1910 THÈSE: PROPOSITIONS D'UNES LA FACULTE

Soutenue le 27 Juin 1961 devant la commission d'examen

Président

M. DUBOIS

ROBERT

Examinateur

BARBARD

1910

F A C U L T E D E S S C I E N C E S
D E
L'U N I V E R S I T E D E C L E R M O N T

DOYEN

M. REMY Paul

DOYENS HONORAIRES

M. DUBOIS Emmanuel
M. HOVASSE Raymond
M. DELANGE Hubert

ASSESSEUR

M. DUBOIS Emmanuel

PROFESSEURS

M. DUBOIS Emmanuel	T	Physique
M. HOVASSE Raymond	T	Zoologie Générale & Appliquée
M. CHAZE Jean	T	Botanique Pure & Appliquée
M. RAMBAUD René	T	Chimie
M. REMY Paul	T	Chimie Industrielle
M. BLANC Eugène	T	Mécanique Rationnelle
M. ROQUES Maurice	T	Géologie, Minéralogie
M. LAPADU-HARGUES Pierre	T TP	Minéralogie
M. TRUFFAULT Robert	T TP	Chimie
M. LUTZ Hubert	T TP	Zoologie
M. RAOULT Gaston	T	Physique
M. SAMUEL Pierre	T	Calcul Différentiel & Intégral
M. CHAMPAGNAT Paul	T	Physiologie Végétale
M. DUPLESSIS-KERGOMARD Alaint	TP	Chimie P.C.B.
M. KRASNER Marc	T	Algèbre Supérieure
M. AVAN Louis	T	Physique Expérimentale
M. PARIAUD Jean-Charles	T	Chimie Physique

MAITRES DE CONFERENCES

Mme HENNEQUIN Françoise	Mathématiques
M. DE PUYTORAC Pierre	Biologie
Mlle BERTHET Ginette	Physique
Mme AVAN Madeleine	Physique
M. COMBE René	Physique
M. LOISEAU Jean	Botanique
M. DELOST Paul	Physiologie Animale
M. PETERLONGO Jean-Marc	Géologie
Mlle DONDON Marie-Louise	Chimie Physique
M. SAUREL Jean	Physique
M. VESSIERE Roger	Chimie
M. LAFON Jean-Pierre	Mathématiques

SECRETAIRE PRINCIPAL

M. BRETAGNE Gaëtan

A LA MEMOIRE DE MON MAITRE
LE PROFESSEUR JEAN JAFFRAY.

A LA MEMOIRE DE MON PERE

A MA FAMILLE.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Thermodynamique de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand sous la direction du Professeur Jean JAFFRAY, Directeur du Laboratoire de Thermodynamique du C.N.R.S.

Je voue à sa mémoire la plus vive reconnaissance pour les conseils éclairés qu'il m'a donnés et la bienveillance qu'il m'a toujours témoignée.

Je remercie Monsieur le Doyen DUBOIS, Directeur du Laboratoire de physique, pour la générosité avec laquelle il a mis à ma disposition les locaux et le matériel de l'Institut de Physique et pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury de Thèse.

Que Monsieur HOCART, Professeur de Minéralogie à la Sorbonne, dont les conseils m'ont permis d'approfondir et de préciser certaines données de mon travail, veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Monsieur le Professeur RAMBAUD, Directeur de l'Institut de Chimie, et Monsieur AVAN, Professeur de Physique Expérimentale à la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand ont bien voulu accepter de faire partie de ce jury. Je leur exprime ma vive reconnaissance.

INTRODUCTION

La théorie thermodynamique des transformations du premier ordre est connue depuis Clapeyron et Gibbs.

Ces transformations sont caractérisées par la présence de deux phases distinctes. Chacune de ces phases peut être définie par un potentiel thermodynamique de Gibbs :

$$G = U - TS + pv$$

A la température de transition T_t , les deux surfaces

$$G_1(p, T) \text{ et } G_2(p, T)$$

se coupent, ce qui implique, d'une part, $G_1 = G_2$ et, d'autre part, une discontinuité des dérivées premières $\frac{\partial G}{\partial p}$ et $\frac{\partial G}{\partial T}$. Il en résulte, dans les transformations du premier ordre, l'existence d'une variation brusque d'entropie $\Delta S = -\Delta \frac{\partial G}{\partial T}$ et d'une variation de volume $\Delta v = \Delta \frac{\partial G}{\partial p}$, les deux discontinuités étant reliées par la formule de Clapeyron et la variation d'entropie donnant naissance à une chaleur latente

$$L = T_t \cdot \Delta S$$

Ehrenfest a attiré l'attention sur la possibilité de transformations dites du deuxième ordre ne mettant en jeu qu'une phase unique. La représentation dans l'espace $G(p, T)$ ne se traduit pas par la présence de deux surfaces G_1 et G_2 mais d'une seule qui présente le long d'une ligne un changement de courbure. Il y a donc, dans ce cas, parfaite

continuité des dérivées premières mais discontinuité des dérivées secondes :

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}, \frac{\partial^2 G}{\partial T^2}, \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}, \text{ ce qui implique}$$

-une discontinuité de chaleur spécifique $\Delta \frac{C_p}{T} = - \Delta \frac{\partial^2 G}{\partial T^2},$

-une discontinuité du coefficient de dilatation :

$$v \Delta \alpha = \Delta \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T},$$

-une discontinuité du coefficient de compressibilité isotherme : $v \Delta \chi = \Delta \frac{\partial^2 G}{\partial p^2}.$

Ces trois relations sont reliées par deux équations du type "équation de Clapeyron".

Pour mettre en évidence les transformations que peut subir un corps il faudra donc étudier les variations des propriétés ci-dessus.

OBJET DE L'ETUDE.

Initialement, nous nous étions proposés d'établir l'existence de transformation du second ordre chez tous les sulfates alcalins.

Nous avons commencé cette étude par le sulfate de potassium en poudre en utilisant différentes méthodes : analyse thermique différentielle, dilatométrie, étude de la résistivité. Au cours de ce travail, nous avons été amenés à préciser les propriétés de la transformation du premier

ordre subie par les cristaux de sulfate de potassium anhydre. En effet, on ne connaissait guère que la température approximative et le changement de structure de cette transformation (le réseau orthorhombique à basse température devient hexagonal à haute température). Mais, la précision sur les paramètres de la maille hexagonale était faible, et la température de transformation, selon les auteurs, était : 600°C (1), 587°C (2), 610°C (3), 569°C (4), 585°C (5), 588° (6). (Il est d'ailleurs possible que ces écarts proviennent des impuretés contenues dans le sulfate de potassium).

C'est alors que le Laboratoire a fait l'acquisition d'un diffractomètre à rayons X. Nous avons adapté sur cet appareil une chambre à haute température et nous avons mesuré les paramètres de la maille depuis la température ordinaire jusqu'aux environs de 600°C . Cette étude nous a permis de préciser l'ordre de certaines transformations et a mis en lumière le mécanisme de la transition de 586°C . Elle a aussi montré qu'il était indispensable de compléter l'étude d'un corps, sous forme pulvérulente, par l'étude d'un monocrystal de ce même corps.

Il nous a alors semblé nécessaire d'essayer d'obtenir un cristal unique de sulfate de potassium de dimensions suffisantes pour effectuer son étude dilatométrique

et électrique avec les appareils à notre disposition.

DIVISIONS DE L'ETUDE.

Notre étude se compose de trois parties :

- 1°) Etude du sulfate de potassium en poudre.
- 2°) Etude aux rayons X.
- 3°) Etude d'un monocrystal du sulfate de potassium.

Dans la première partie (chapitres I à III), nous exposons les résultats obtenus, sur le produit pulvérulent, par différentes méthodes: analyse thermique différentielle (chapitre I), dilatométrie et mesure d'enthalpie (chapitre II), et enfin conductivité électrique (chapitre III). L'emploi de plusieurs méthodes est en effet nécessaire, en général, pour préciser l'ordre d'une transformation.

Le chapitre IV, qui traite de l'étude aux rayons X de K_2SO_4 en poudre, nous permet de conclure à la nécessité de l'étude d'un monocrystal.

La troisième partie (chapitre VI et VII) traite de l'étude dilatométrique et de la conductivité d'un cristal unique de sulfate de Potassium.

Dans la conclusion, nous proposons un mécanisme susceptible d'expliquer les transitions du sulfate de potassium.

PURETE DU PRODUIT.

Le sulfate de potassium utilisé dans nos expériences est un produit pur, pour analyse, dont la composition est la suivante :

en % K_2SO_4 99,8-100

Impuretés maximum :

Insolubles dans l'eau	0,0050	Na	0,1000
Métaux lourds (en Pb)	0,0005	NH_4	0,0010
Fe	0,0002	Cl	0,0005
Cu + Mg	0,0200	As	0,0005
		NO_3	0,0010

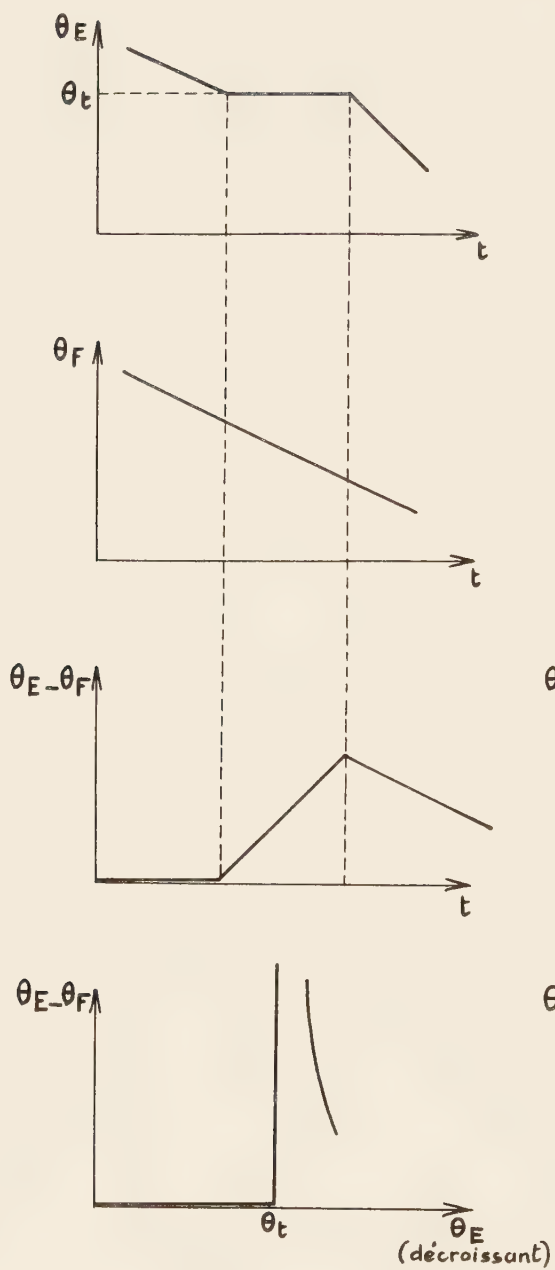


Fig-1

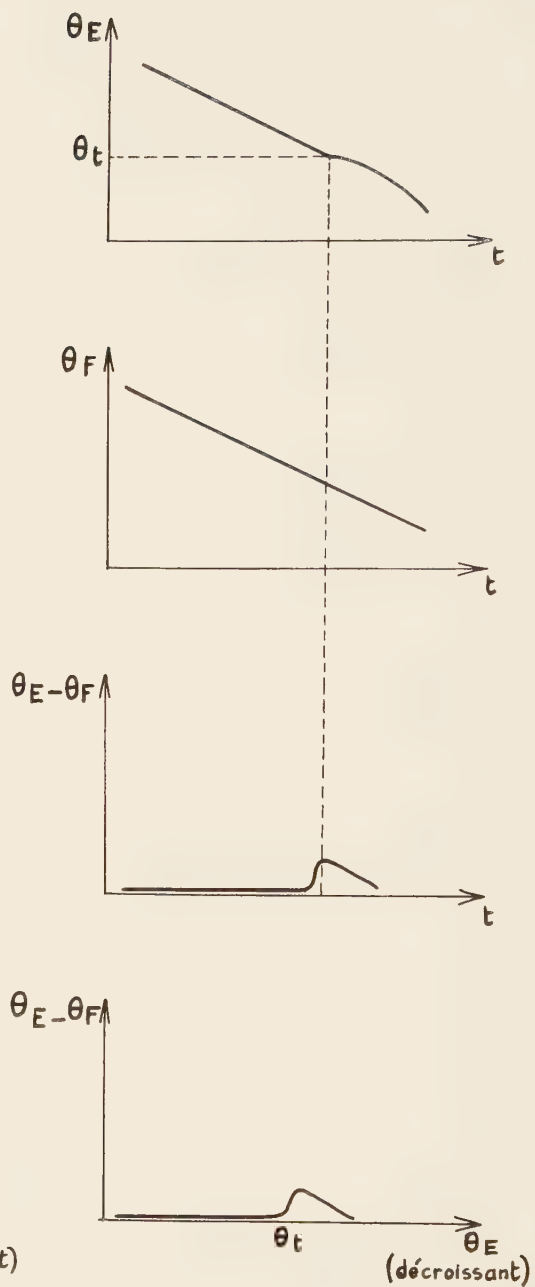


Fig-2

ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE.

I - 1. PRINCIPE DE L'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE.

Dans l'analyse thermique différentielle, on mesure la différence de température entre l'échantillon étudié et un bloc de métal de référence, ce dernier ne devant pas présenter de transformation.

On peut expliquer, en première approximation, les phénomènes observés, en admettant avec Sykes (7) :

- l'uniformité de la température en tous les points des échantillons solides,
- la validité de la loi de Newton sur les échanges thermique,
- l'égalité des capacités thermiques en dehors des températures de transformation.

Raisonnons sur les courbes de refroidissement (Fig.1 et 2).

Soient : m et c la masse et la chaleur spécifique de l'échantillon; θ_E et θ_F les températures de l'échantillon et du four.

A chaque instant, la différence $\theta_E - \theta_F$ est positive. Pendant le temps dt , θ_E diminue de $d\theta_E$ et la chaleur cédée par l'échantillon au four est de la forme $dQ = m c d\theta_E$. Cette quantité de chaleur, fonction croissante de l'écart

des températures θ_E et θ_F , peut se mettre sous la forme $dQ = K (\theta_E - \theta_F) dt$ et par suite : $mc \frac{d\theta_E}{dt} = K (\theta_E - \theta_F)$.

1°) Transformations du premier ordre.

Supposons que l'échantillon subisse une transformation du premier ordre à une température θ_t . A cette température, c devient infini; par suite, $\frac{d\theta_E}{dt} = 0$ et, la courbe $\theta_E(t)$ présente un palier pour la valeur θ_t .

Pendant ce temps, θ_F continue à décroître à peu près régulièrement, car la capacité thermique du four est plus grande que celle de l'échantillon et l'existence d'une chaleur latente de l'échantillon ne perturbe pas sensiblement le refroidissement du bloc métallique.

Nous avons donc, pour cette température, $\frac{d\theta_E}{dt} = 0$ et $\frac{d\theta_F}{dt} = -a$ (a = pente de la courbe $\theta_F = f(t)$). Il s'ensuit que $\frac{\frac{d\theta_E}{dt} - \frac{d\theta_F}{dt}}{\frac{d\theta_E}{dt}} = \frac{a}{0}$ et que $\frac{d(\theta_E - \theta_F)}{dt} = \infty$, ce qui justifie l'allure des courbes de la figure 1.

2°) Transformations du second ordre.

Supposons maintenant que nous soyons en présence d'une transition du second ordre. Le passage par la température de transition se traduit par une augmentation de c . Par suite, $\left| \frac{d\theta_E}{dt} \right|$ décroît. Le refroidissement de l'échantillon

devient moins rapide que celui du four, c'est à dire que $\theta_E - \theta_F$ passe par un maximum relatif. Après la transformation, θ décroît, donc $\left| \frac{d\theta_E}{dt} \right|$ croît graduellement et $\theta_E - \theta_F$ décroît lentement, ce qui explique l'allure des courbes de la figure 2.

3°) Limites de validité de cette explication.

Cette explication s'applique bien aux substances métalliques massives. Elle devient très éloignée de la réalité quand on utilise des produits mauvais conducteurs de la chaleur comme les poudres. En effet, la température est alors loin d'être uniforme dans la masse de l'échantillon: la valeur de $\theta_E - \theta_F$ dépend de la position des soudures thermoélectriques.

D'autres facteurs interviennent également dont la théorie simplifiée ne tient pas compte :

a) La vitesse d'échauffement ou de refroidissement :

l'accident thermique se manifeste, en général, sur la courbe d'analyse thermique par une déviation d'amplitude plus faible quand la vitesse est lente. Sa température est par contre mieux définie. Il peut disparaître pour une vitesse trop faible ou trop élevée.

b) La masse du four : une capacité thermique du four trop élevée peut étouffer ou déformer la transformation.

- c) La symétrie du four: une dissymétrie peut transformer complètement l'allure de l'accident qui indique la transformation.

Il faut donc tâtonner avant de trouver le rendement optimum et être très prudent dans l'interprétation des résultats. Le cas le plus favorable est celui de la transformation du premier ordre, bien que la courbe d'analyse thermique différentielle ne présente pas une discontinuité infinie, comme le prévoit la théorie, mais un pic plus ou moins aigu à la température de transition.

De toute manière, on a là un moyen rapide et simple de mettre en évidence les transformations importantes du premier et du second ordre.

II - 2. ETUDE DU SULFATE DE POTASSIUM.

1°) APPAREILLAGE ; MODE OPERATOIRE.

L'analyse thermique différentielle a été faite avec le montage du bloc de laiton à un trou (8), (9). Dans ce montage, on utilise un bloc cylindrique de laiton percé d'un puits central. Ce puits contient l'échantillon à étudier. Le bloc de laiton est entouré d'un élément chauffant et constitue, par conséquent, l'âme métallique du four. C'est donc entre le four lui-même et l'échantillon qu'on mesure la différence de température $\theta_E - \theta_F$.

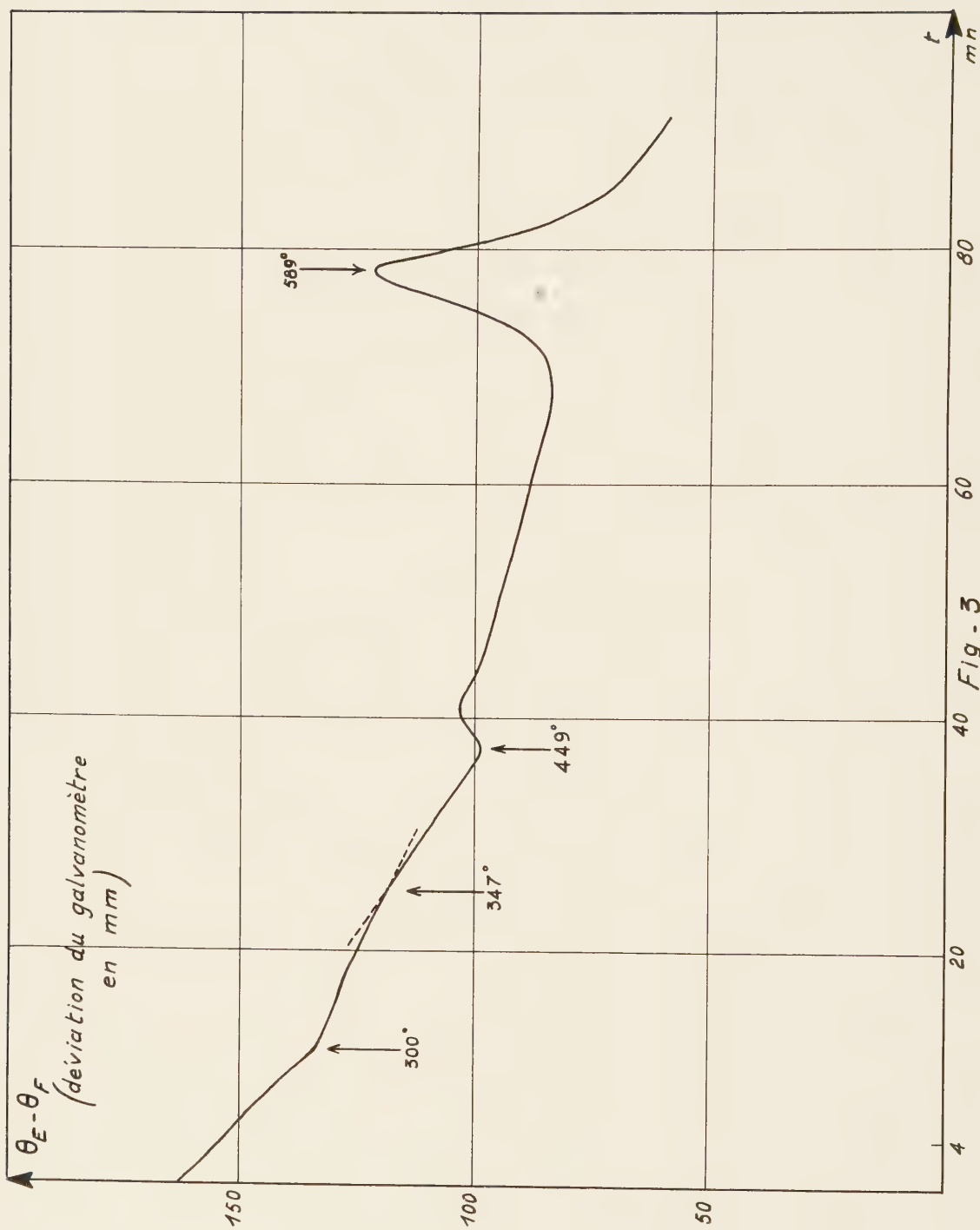


Fig - 3

Dans nos expériences, le produit n'était pas en contact direct avec le métal du four, mais contenu dans un récipient allongé de verre pyrex. Nous avons pu ainsi opérer à pression variable, en dessous de la pression atmosphérique, et également en atmosphère d'azote.

De nombreuses mesures ont été réalisées en faisant varier tous les paramètres à notre disposition : capacités thermiques des fours, vitesse de chauffage ou de refroidissement, état de l'échantillon (poudres de différentes grosseurs de grain, poudres comprimées, poudres chauffées au préalable...), positions des couples.

2°) RESULTATS

Le tableau I, ci-dessous, groupe les résultats relatifs à une quarantaine de mesures choisies au hasard.

Les expériences ont été faites en prenant soin d'éliminer l'eau qui pouvait avoir été absorbée par le produit pulvérulent. Dans le domaine de température de notre étude, aucune variation systématique des phénomènes due à l'élimination de l'eau ne se manifeste.

Sur la courbe type, représentée sur la figure 3, on a porté en ordonnées l'écart de températures entre l'échantillon et le four en unités arbitraires (en fait déviations du galvanomètre). Le temps, en minute, est porté en abscisses. On a opéré par chauffage et on a indiqué sur la

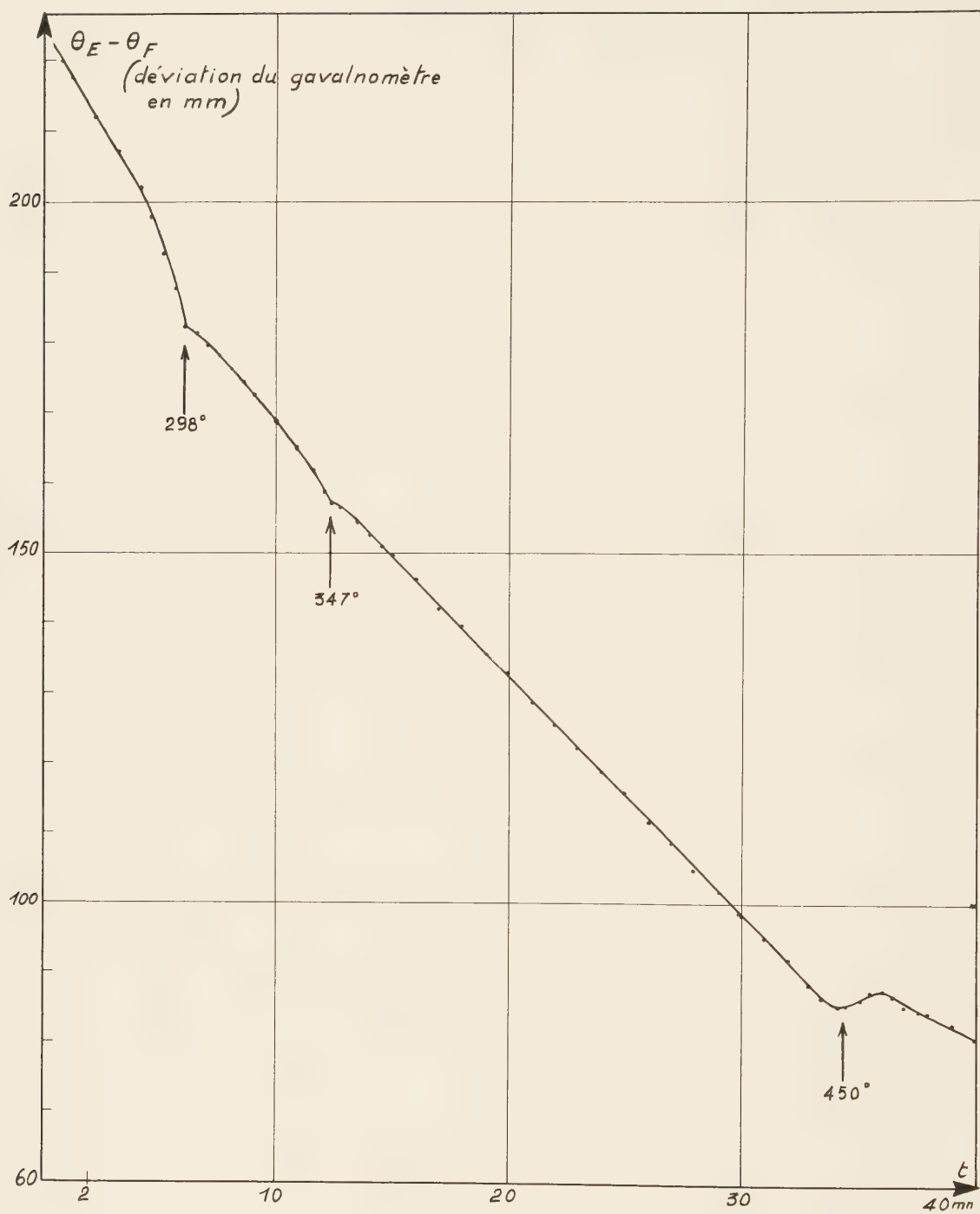


Fig- 4

courbe la température des accidents

La figure 4 correspond à une autre expérience (chauffage) et ne donne que les trois premières transformations.

L'examen de ces courbes montre que, entre la température ordinaire et la transformation de 586°C , il existe trois accidents thermiques correspondant à des phénomènes beaucoup moins intenses que pour la transformation de 586°C . Ces accidents, parfaitement reproductibles (voir tableau I) se traduisent, pour les deux premières transitions (300 et 350°C), par des changements de pente. La troisième transition (450°C) est marquée sur les courbes par un maximum relatif de la différence de température entre le sel et le four. Le quatrième accident correspond à la transformation de 586°C .

Le tableau I, ci-dessous, donne un résumé des résultats obtenus :

TABLEAU I

Essai N°	allure de chauffe	Echan- tillon N°	Conditions expérimen- tales	Température des transfor- mations en $^{\circ}\text{C}$
1	1	1	Air	300 350 450
2	1	1	Air	300 354 448
3	0	1	Air	- 352 448
4	2	1	Air- P_2O_5	298 347 450
5	2	1	Vide- P_2O_5	295 352 452

Essai N°	allure de chauffe	Echan- tillon N°	Conditions expérimen- tales	Température des transfor- mations en °C
6	0	1	Vide-P ₂ O ₅	300 345 445
7	3	1	id	295 358 445
8	2	2	Air	- 340 442
9	0	2	Air-P ₂ O ₅	297 348 453
10	3	2	Vide-P ₂ O ₅	304 354 450
11	3	2	Air-P ₂ O ₅	298 355 -
11bis	0	2	id	294 349 -
12	2	3	Air	302 - 449
12bis	0	3	id	300 351 450
13	2	3	Air-P ₂ O ₅	301 356 448
14	2	3	Vide-P ₂ O ₅	302 346 448
15	1	3	Air-P ₂ O ₅	300 - 447 585
15bis	0	3	id	298 350 448 583
16	1	4	id	296 344 445 587
17	0	4	id	- - 448 585
18	2	4	id	301 348 451
19	1	4	id	300 347 449 589
20	0	4	id	298 348 447 586
21	3	4	id	303 349 449
22	0	4	id	304 346 -

Essai N°	allure de chauffe	Echan- tillon N°	Conditions expérimen- tales	Température des transfor- mations en °C
23	3	3	Azote- P_2O_5	306 350 -
24	2	3	id	299 354 449
25	2	2	id	300 350 450
26	2	2	id	302 349 447
[27	2	1	Air	300 354 448 588
[27bis	0	1	id	302 350 450 586
28	2	1	Air- P_2O_5	297 348 452 584
[29	1	1	id	- - 451 586
[29bis	0	1	id	299 351 450 585
[30	2	2	id	302 349 453 587
[30bis	0	2	id	300 350 451 585
[31	1	3	id	- - - 586
[31bis	0	3	id	- - 450 585

L'allure de chauffe n°1 correspond à un accroissement de température du four de l'ordre de 7° par minute; une montée en température de l'ordre de 5° à la minute est notée 2, tandis que l'allure n° 3 correspond à 3° par minute environ. Les allures de chauffe notées 0 correspondent à des refroidissements.

Les numérotations telles que 11 et 11bis, réunies par une accolade, correspondent à un chauffage suivi immédiatement d'un refroidissement.

L'échantillon n°1 est du sulfate de potassium sans aucun traitement préalable. L'échantillon n°2 a été pulvérisé et séché au four à 250°C environ. L'échantillon n°3 se présente sous forme de pastilles comprimées à 8 t/cm² environ. L'échantillon n°4 est formé de pastilles de sulfate comprimées à 15 t/cm².

La notation Air-P₂O₅ indique que la mesure a été faite à l'air et en présence d'anhydride phosphorique utilisé comme déshydratant.

I - 3. INTERPRETATION DES RESULTATS.

L'examen du tableau montre que les conditions expérimentales n'ont pas d'effet appréciable sur les températures des transformations; de même, il semble que les températures observées au refroidissement ne diffèrent pas sensiblement de celles notées au réchauffement. Tout au plus, peut-on noter une légère hystérésis du phénomène de 586°C, s'étendant à l'intérieur d'un domaine de température de l'ordre de 2 à 3°C.

L'examen de l'ensemble des courbes d'analyse thermique différentielle ne permet pas d'affirmer si les phénomènes thermiques mis en évidence correspondent à la mise en jeu d'une chaleur latente ou simplement à l'existence d'une anomalie de chaleur spécifique. Toutefois, les caractéristiques des deux premières transitions semblent correspondre à celles de transformations du second ordre.

La transformation de 450°C peut aussi bien être une transformation du premier ordre avec très faible chaleur latente ou une transition du second ordre avec une variation de chaleur spécifique plus importante que celles de 300 ou 350°C .

On remarquera, comme nous l'avons déjà dit, que les courbes obtenues sont très éloignées des courbes théoriques. En particulier, la discontinuité de $\theta_E - \theta_F$ pour la transformation du premier ordre à 586°C n'est pas infinie. De même, les transformations qui semblent être du deuxième ordre à 300 et 350°C ne se traduisent pas par la "courbe" prévue par la théorie (figure 2, page 6), mais par des changements de pente.

On voit sur ces exemples qu'il est difficile de préciser par simple analyse thermique différentielle l'ordre d'une transformation. Cette méthode présente cependant

l'intérêt d'être rapide et simple et permet de reconnaître l'existence d'une transformation et d'en indiquer la température avec une bonne approximation.

Dans ce travail, elle nous a permis de mettre en évidence trois nouvelles transformations du sulfate de potassium. Les températures des accidents, quelles que soient les conditions expérimentales, sont :

$$300 \pm 2^{\circ}\text{C},$$

$$350 \pm 3^{\circ}\text{C},$$

$$449 \pm 3^{\circ}\text{C}.$$

Nous avons aussi précisé la température de la transformation polymorphique du même corps: $586 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Il faut noter pour ce dernier phénomène une légère hystérésis de l'ordre de 2 à 3°.

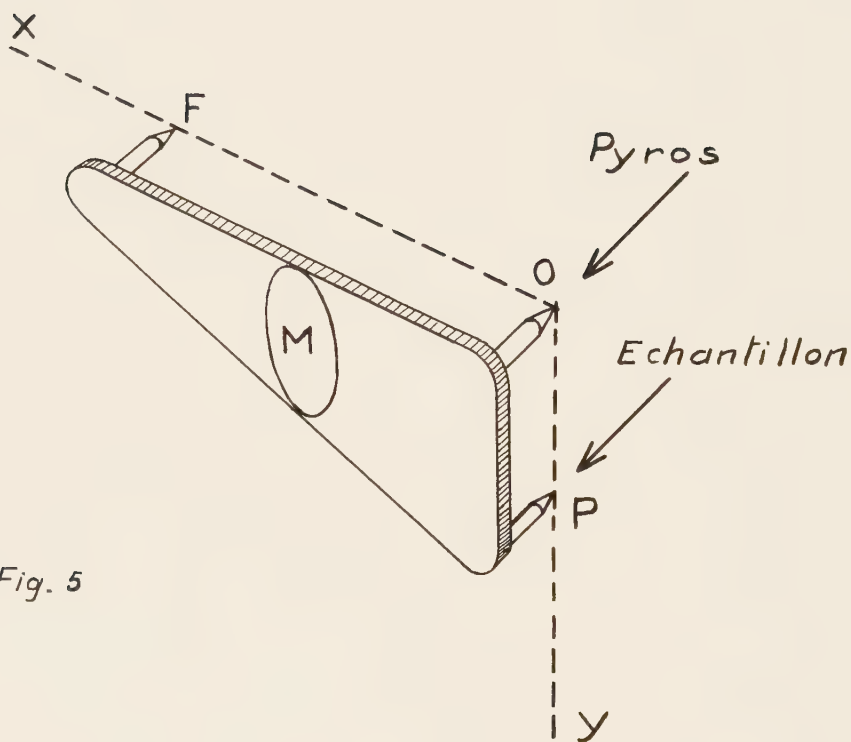


Fig. 5

CHAPITRE II

DILATOMETRIE ET DETERMINATION DE L'ENTHALPIE.

PREMIERE PARTIE : DILATOMETRIE.

L'étude dilatométrique du sulfate de potassium en poudre a été réalisée à l'aide du dilatomètre enregistreur de CHEVENARD (9). Cette méthode compare la dilatation de l'échantillon étudié, à celle d'un étalon convenable, porté à la même température. L'étalon est formé d'un alliage spécial, le Pyros, pourvu de propriétés thermiques régulières et parfaitement réversibles, de sorte que sa dilatation thermique constitue une mesure précise de la température commune des deux éprouvettes.

Les dilatations de l'échantillon E et du pyros P sont transmises et amplifiées par un dispositif optique (Figure 5). Ce dispositif est constitué par un trépied d'invar, dont les trois pointes FOP dessinent un triangle rectangle et portant un miroir M. Les pointes O et P sont solidaires, la première, de la dilatation du pyros, la seconde de la dilatation de l'échantillon. La pointe F s'appuie sur un bloc d'acier fixe. Un pinceau lumineux, issu d'une très petite source, se réfléchit sur le miroir concave M et vient former une image ponctuelle sur une plaque photographique.

Quand les éprouvettes se dilatent, le mouvement du trépied équivaut à deux rotations autour des axes rectangulaires OX et OY et le point lumineux image décrit une courbe. L'ordonnée d'un point de cette courbe représente la différence des dilatations Echantillon-pyros, et l'abscisse, la dilatation du pyros, c'est à dire la température. La courbe enregistrée présentant une certaine épaisseur, il ne faut pas espérer déterminer la température à mieux que 2° près.

II-1. PREPARATION DES ECHANTILLONS DE SULFATE DE POTASSIUM

Le corps étudié doit se présenter sous forme de bâtonnets de section carrée de 5mm de côté environ. Pour obtenir ces échantillons, j'ai comprimé le sulfate de potassium en poudre dans des moules de 1cm² de section, à l'aide d'une presse produisant une poussée de 12 tonnes. Les bâtonnets ont été ensuite amenés aux dimensions requises. J'ai également utilisé des bâtonnets obtenus par fusion du sel (température de fusion : 1076°C) et refroidissement lent. Cette dernière méthode donne des bâtonnets fragiles, composés de cristaux enchevêtrés.

Le dilatomètre de Chévenard est conçu pour utiliser des échantillons de corps étudié et de pyros de même longueur: 50mm. Il nous a été impossible d'obtenir, dans ces

conditions, la dilatométrie complète de K_2SO_4 . L'allongement du barreau, en particulier pour la transformation polymorphique de $586^\circ C$, est beaucoup trop importante; le spot sort des limites de la plaque photographique.

J'ai donc été obligé de réduire la longueur des échantillons de sulfate et d'introduire un barreau de silice fondue permettant d'avoir une éprouvette ayant la longueur totale requise de 50mm.

La silice fondue ne présente pas de transformation dans le domaine de température exploré.

II-2. CALCULS PRELIMINAIRES AU DEPOUILLEMENT DES PLAQUES.

Avec un échantillon homogène de 50mm, le dépouillement des plaques est immédiat. Avec un échantillon composé de sulfate et de silice fondue, on doit effectuer les calculs préliminaires suivants :

Soient : L_0, L_θ , les longueurs du pyros à 0° et à θ°
($L_0 = 50mm$);

S_0, S_θ , les longueurs de la silice fondue aux mêmes températures;

P_0, P_θ , les longueurs du produit étudié à 0° et θ° .

Entre les longueurs L_0 , S_0 et P_0 doit exister la relation:

$$P_0 + S_0 = L_0 = 50mm \text{ (II, I).}$$

L'ordonnée y d'un point de la courbe dilatométrique est proportionnelle à la différence des longueurs des deux éprouvettes, ce qui s'écrit :

$$y = k((P_{\theta} - P_0) + (S_{\theta} - S_0) - (L_{\theta} - L_0)).$$

Cette relation peut s'écrire :

$$y = kL_0 \left(\frac{P_{\theta} - P_0}{L_0} + \frac{S_{\theta} - S_0}{L_0} - \frac{L_{\theta} - L_0}{L_0} \right) \quad (\text{II}, 2).$$

kL_0 est un coefficient d'amplification qui dépend de l'appareil: ici, $kL_0 = K = 14800$ si y et L_0 sont exprimés en millimètre.

Désignons par Δ pyros la quantité $\frac{L_{\theta} - L_0}{L_0}$, par Δ silice et ΔK_2SO_4 les quantités correspondantes, c'est à dire:

$$\Delta \text{ silice} = \frac{S_{\theta} - S_0}{S_0},$$

$$\Delta K_2SO_4 = \frac{P_{\theta} - P_0}{P_0}.$$

La relation (II,2) s'écrit alors :

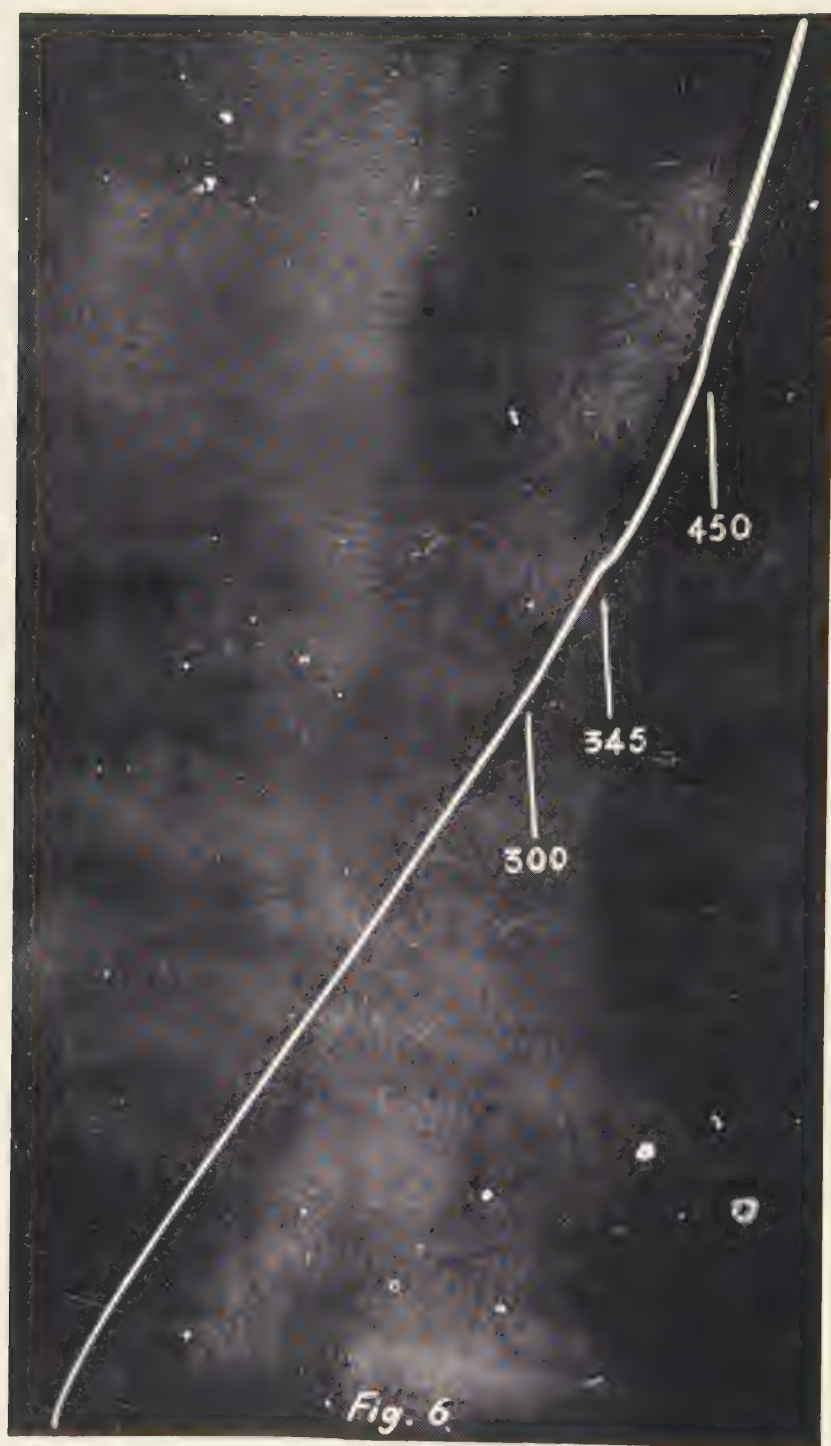
$$y = K \left(\Delta K_2SO_4 \frac{P_0}{L_0} + \Delta \text{ silice} \frac{S_0}{L_0} - \Delta \text{ pyros} \right) \quad (\text{II}, 3).$$

Une dilatométrie auxiliaire donne la dilatation de la silice en fonction de la température. Si y' est l'ordonnée d'un point de la courbe dilatométrique de la silice, nous avons immédiatement :

$$\Delta \text{ silice} = \Delta \text{ pyros} - \frac{y'}{K}.$$

La relation (II,3) peut alors s'écrire :

$$y = K \left(\Delta K_2SO_4 \frac{P_0}{L_0} + \Delta \text{ pyros} \left(\frac{S_0}{L_0} - 1 \right) - \frac{y'}{K} \frac{S_0}{L_0} \right) \quad (\text{II}, 4).$$



Finalement, en tenant compte de la relation (II,1), on arrive à l'expression suivante :

$$K \cdot \Delta K_2SO_4 = y \frac{L_0}{P_0} + y' \frac{S_0}{P_0} + K \cdot \Delta \text{pyros} \quad (\text{II},5).$$

Dans cette expression, $K = 14.800$ si toutes les longueurs sont exprimées en millimètres. Le constructeur donne la valeur de $K \cdot \Delta \text{pyros}$ à toutes les températures. Un calcul simple permet donc de déduire la valeur de $K \cdot \Delta K_2SO_4$ de l'expression (II,5).

REMARQUE. La grandeur ΔK_2SO_4 représentant le quotient de l'accroissement de longueur du barreau par sa longueur initiale ($\Delta K_2SO_4 = \frac{L_\theta - L_0}{L_0}$), sa dérivée par rapport à la température représente le coefficient de dilatation linéaire du barreau : $a = \frac{d\Delta}{d\theta}$.

II-3. RESULTATS EXPERIMENTAUX JUSQU'A 550°C.

La figure n°6 est la reproduction d'une des courbes dilatométriques obtenues. L'échantillon utilisé mesure 3,5cm. La courbe est volontairement limitée à 500° environ car, avec un échantillon de cette longueur, la transformation polymorphique de 586°C ne s'inscrit pas entièrement sur la plaque.

On remarque sur cette courbe trois accidents dilatométriques petits mais indéniables. Le premier accident, faible, montre un changement de pente dans la courbe dilatométrique, ce qui indique une discontinuité du coefficient



Fig. 6 bis

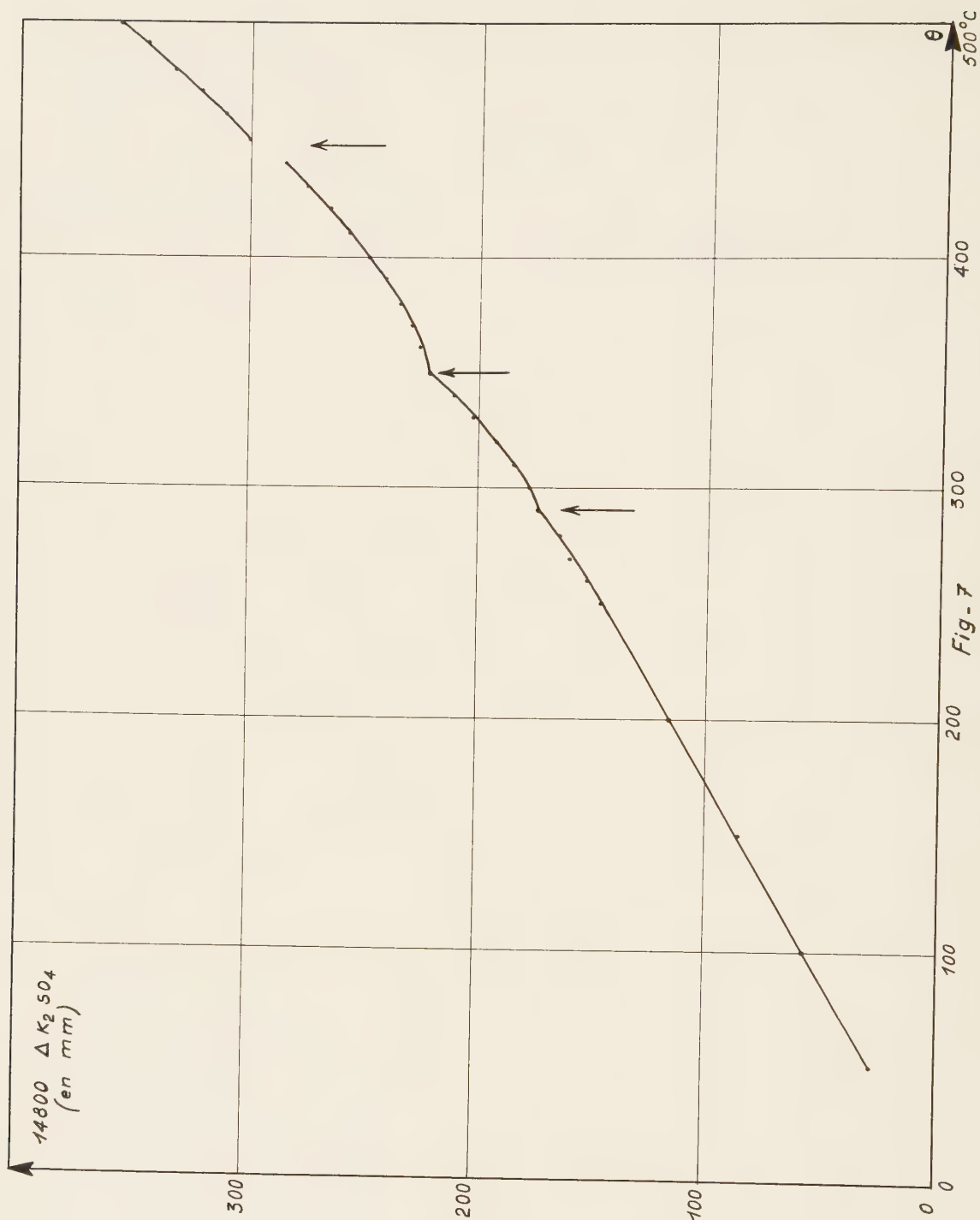
de dilatation $\alpha = \frac{d\Delta}{dT}$. La température de l'accident est, dans cette expérience, égale à 300°C environ.

Le deuxième accident, très nettement marqué (ici à 345°C) correspond, lui aussi, à une discontinuité de α à cette température.

On notera que, par analyse thermique différentielle, l'accident de 300°C était plus marqué que celui de 350°C. Par dilatométrie, au contraire, l'accident de 350°C est le plus net. Ceci est encore un exemple de la nécessité d'étudier les transformations par plusieurs méthodes mettant en jeu des grandeurs physiques différentes: chaleur spécifique dans l'analyse thermique différentielle, coefficient de dilatation dans la dilatométrie.

Le troisième accident montré par le diagramme dilatation-température se situe, sur cette plaque, à 450°C. Son examen ne permet pas de conclure définitivement pour l'ordre de cette transformation.

L'agrandissement de la plaque photographique dans la région 450°C (Fig. 6 bis) montre deux tronçons de courbes parallèles se raccordant par une ligne quasi-verticale. Ceci indiquerait une variation isotherme brusque du volume donc une transformation du premier ordre. S'il en était ainsi, la variation isotherme de volume serait extrêmement petite et même pratiquement non mesurable ($\frac{\Delta l}{l}$ de l'ordre de 0,07‰).



La figure 7 représente la dilatation du sulfate de potassium en fonction de la température. La courbe étant une transformée linéaire de la courbe dilatométrique (cf. équation II,5), on y retrouve les trois accidents de 300, 350 et 450°C. Je n'ai d'ailleurs pas tracé la courbe aux environs de 450°C pour ne pas préjuger de l'ordre de la transformation.

Les résultats obtenus au cours de nombreuses mesures sont résumés dans le tableau (II,A).

L'allure de chauffe n°1 correspond à une augmentation de température de l'ordre de 1° à la minute, un refroidissement dans les mêmes conditions étant noté 2. Le numéro 3 correspond à une montée de température de l'ordre de 2° à la minute.

L'échantillon n°1 correspond à la poudre comprimée à 10 t/cm² et exempte de toute autre préparation. L'échantillon n°2 a été comprimé de la même façon, mais après séchage à 200°C pendant 6 heures. L'échantillon n°3 correspond à du sulfate de potassium recristallisé, puis réduit en poudre, avant d'être séché puis comprimé. L'échantillon n°4 est un barreau obtenu par fusion du sel dans un creuset de platine. Enfin, l'échantillon n°5 est analogue au n°1. Tous ces échantillons ont été, en général, taillés à une longueur de 25mm.

TABLEAU (II,A).

Enregistre- ment N°	Allure de chauffe	Echantillon	Températures des transformations		
1	1	1	305	348	445
[2	1	1	-	346	454
2bis	2	1	310	354	450
3	1	1	304	350	450
4	2	1	295	350	450
[5	1	1	300	344	455
5bis	2	1	-	346	457
6	3	1	305	348	445
7	1	2	300	358	-
[8	1	2	307	350	450
8bis	2	2	300	355	443
10	3	3	-	355	444
11	1	3	304	350	446
12	1	3	306	350	445
[14	1	4	304	348	450
14bis	2	4	300	352	448
15	3	4	308	348	450
[20	3	5	304	350	450
20bis	2	5	296	352	456
21	3	5	306	350	446

Les enregistrements qui sont numérotés, par exemple, 2 et 2bis, et qui sont réunis par une accolade, correspondent à un chauffage suivi d'un refroidissement; ce sont deux parties du même enregistrement.

L'examen du tableau (II,A) montre que l'ensemble des mesures est très cohérent et permet de fixer pour température de la première transition : $303 \pm 4^{\circ}\text{C}$,

de la seconde transition : $350 \pm 3^{\circ}\text{C}$,

de la troisième transformation : $450 \pm 4^{\circ}\text{C}$.

Ces résultats confirment ceux de l'analyse thermique et ne montrent pas d'hystérésis sensible. Ils permettent, de plus, de conclure, pour deux de ces transformations (300 et 350°C), à des transitions du deuxième ordre; en effet, à ces températures, les courbes dilatométriques ne montrent pas de variations isothermes de volume, mais des variations du coefficient de dilatation.

II-4. ETUDE DILATOMETRIQUE DE LA TRANSFORMATION DE 586°C .

La transformation polymorphique de 586° a donné lieu à quelques enregistrements. Il s'agissait surtout de mesurer la variation isotherme de volume, qui n'était pas connue. Nous avons en même temps retrouvé, par cette méthode, la température de transformation déterminée par analyse thermique différentielle.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

Tableau (II,B)

Enregistrement	Température du début de la transformation obtenue par chauffage (C) ou refroidissement (R).	$10^3 \frac{\Delta l}{l}$
[16	585 (C)	22,5
16bis	583 (R)	24,0
17	590 (C)	21,7
18	588 (R)	23,2
[19	587 (C)	22,0
19bis	584 (R)	22,6
25	588 (C)	24,1
[26	585 (C)	23,2
26bis	583 (R)	21,5

Ces résultats donnent, pour la température de transformation, une moyenne de $586 \pm 2^\circ\text{C}$. (Je rappelle, qu'avec le dilatomètre de Chévenard, on ne peut déterminer la température qu'à 2° près).

En examinant les enregistrements, tel que 16 et 16 bis réunis par une accolade, on peut noter la présence d'une légère hystérésis de l'ordre de 3 à 4° .

Enfin, on obtient une variation relative isotherme de longueur du barreau de $23 \pm 1\text{‰}$. Si on admet l'hypothèse



Fig. 8

habituelle de l'isotropie par compensation du barreau, ce dernier résultat conduit à une variation isotherme du volume de l'ordre de 70‰. Ainsi que nous le verrons dans le chapitre VI, cette valeur se révèle 3 fois trop grande.

L'examen de ces 9 dernières courbes dilatométriques, dont une est reproduite figure 8, montre que la transformation polymorphique est quasi-isotherme (le raccordement des deux tronçons de courbes est presque vertical) . Dans le cas le plus défavorable, elle se produit dans un intervalle de température d'environ 3 à 4°.

II-5. VALEURS DES COEFFICIENTS DE DILATATION.

La figure 9 représente la variation de la quantité :

$$a = \frac{1}{l} \frac{\Delta l}{\Delta \theta} \text{ en fonction de la température.}$$

Entre 0 et 250°C, la courbe est quasi linéaire. La valeur moyenne donnée par nos expériences (une trentaine de plaques dépouillées) est :

$$10^6 a = 37,0 + 0,027 \theta.$$

On peut admettre sur cette valeur une erreur de l'ordre de 2% environ.

Après 250°C, a subit un accroissement rapide annonçant la transformation de 300°C. A cette température, a prend la valeur 50×10^{-6} , puis subit une chute brusque pour devenir égal à 42×10^{-6} à 320°C. Immédiatement après, a

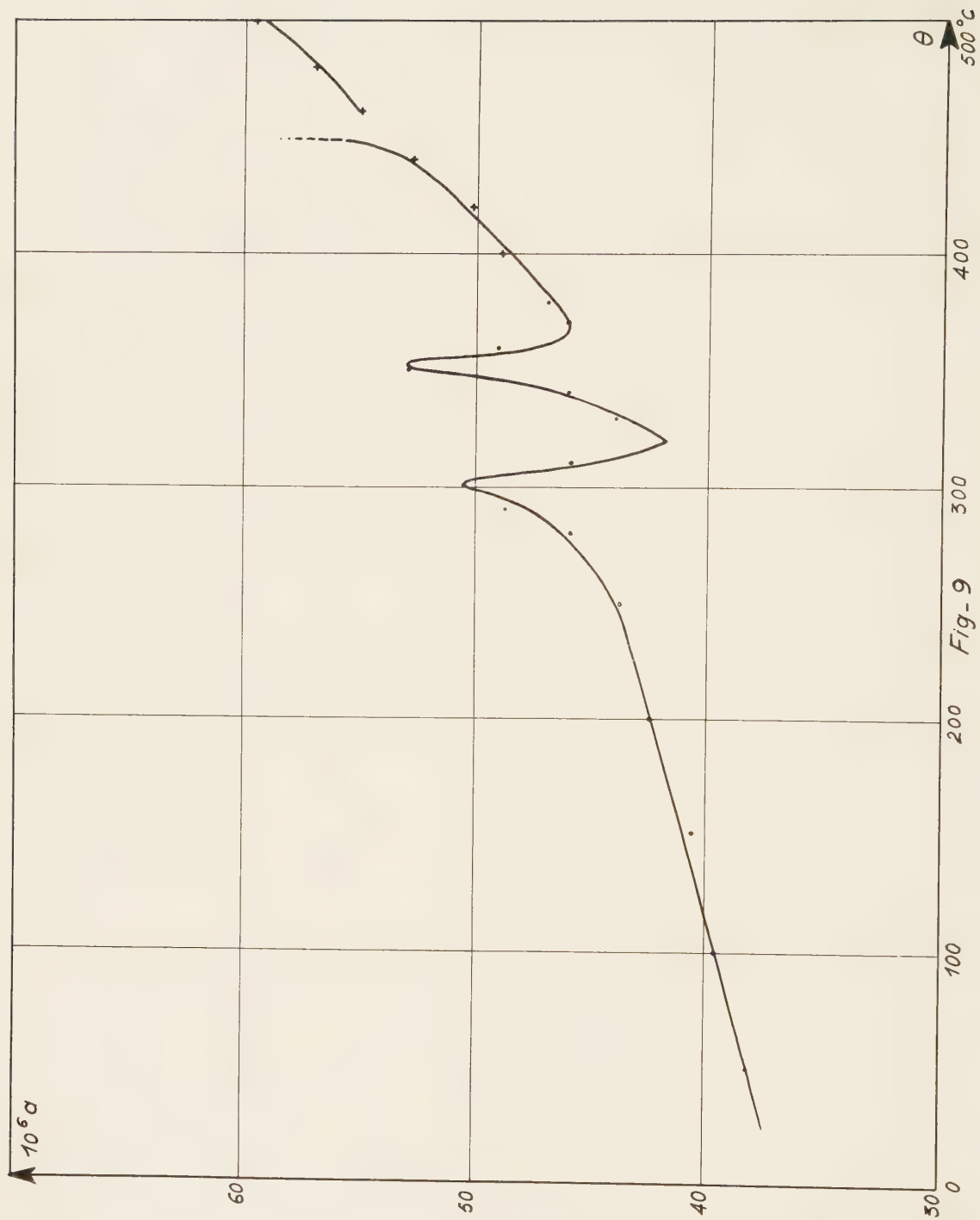


Fig-9

croît de nouveau très rapidement, atteint la valeur 53×10^{-6} à 350°C , puis subit une chute brutale qui l'amène à 46×10^{-6} à 370°C . Ensuite, a croît de nouveau mais plus lentement jusque vers 440°C , où s'annonce la transformation de 450°C que je n'ai pas représentée pour ne pas préjuger de son ordre. A 460°C , a prend la valeur 55×10^{-6} et croît régulièrement, mais non linéairement, jusque vers 586°C où il devient infini.

Si on fait abstraction des transformations de 300 , 350 , 450°C , on peut donner pour valeur moyenne du coefficient moyen de dilatation du barreau entre 0 et 585°C :

$$\bar{\alpha}_0^{585} = (45 \pm 2) 10^{-6}.$$

Cette valeur a été déterminée sur l'ensemble des 9 derniers enregistrements dilatométriques.

II-6. VALEUR DE L'ENTROPIE DE TRANSFORMATION.

Nous avons calculé l'entropie de transformation à 586°C . Les deux valeurs de la chaleur latente de transformation, relevées dans la littérature, sont très sensiblement différentes :

$$L = 1,94 \frac{\text{kcal}}{\text{mole}} \quad (10) , \quad L = 2,57 \frac{\text{kcal}}{\text{mole}} \quad (11) .$$

En prenant la valeur moyenne $L = 2,25 \frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$, on trouve :

$$\Delta S = 2,6 \frac{\text{cal}}{\text{degré} \times \text{mole}} .$$

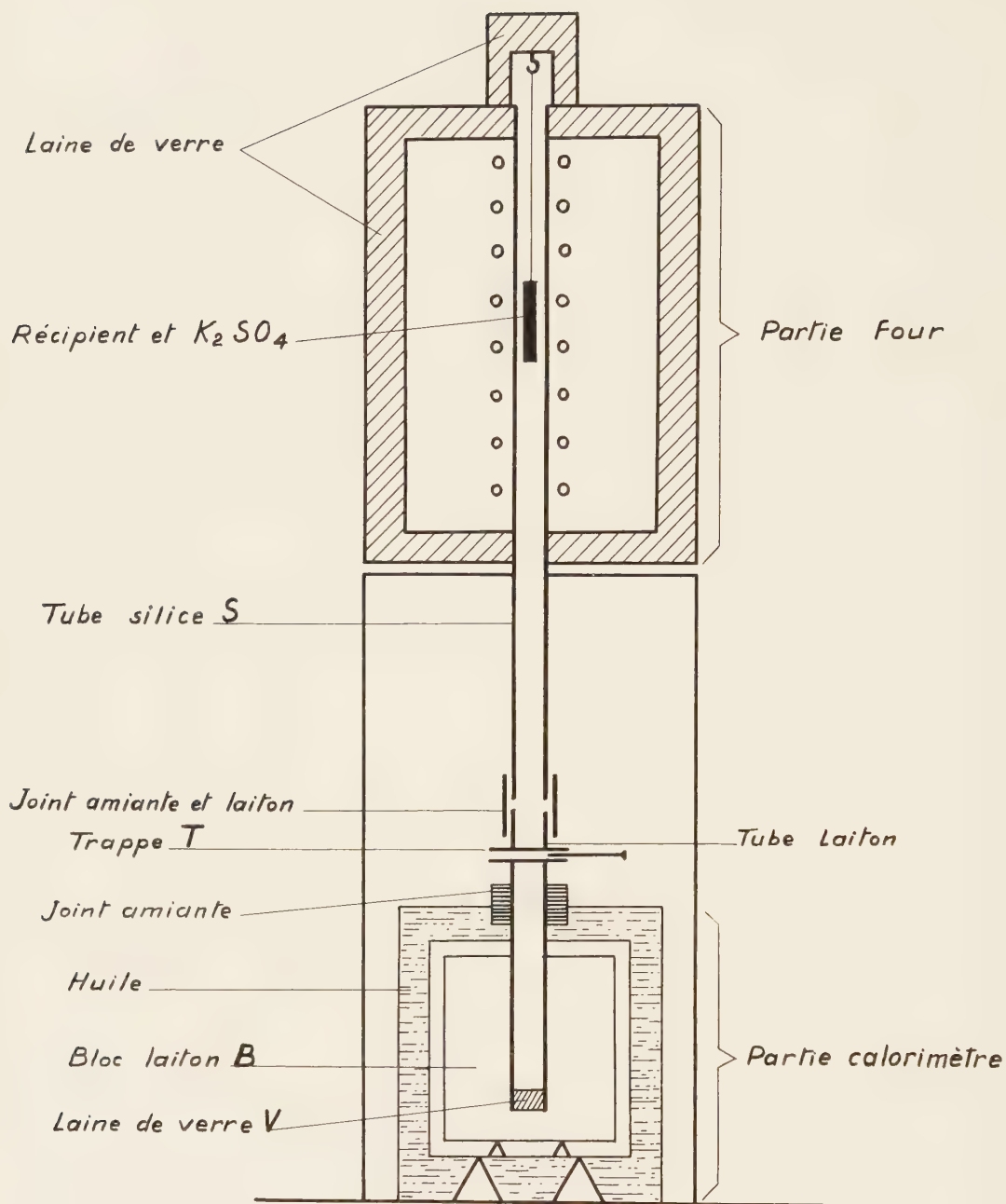


Fig. 10

Pour avoir une meilleure détermination de ΔS , nous avons été amenés à mesurer l'enthalpie du sulfate de potassium, aux environs de 600°C.

DEUXIEME PARTIE. DETERMINATION DE L'ENTHALPIE.

II-7. APPAREIL. MODE OPERATOIRE.

Le montage utilisé est une modification de celui de Southard (12). Un schéma en est donné par la figure 10.

Le calorimètre est constitué par un bloc de laiton B percé d'un trou borgne central, au fond duquel on dépose un bouchon de laine de verre V. Ce bloc repose lui-même dans une enveloppe de laiton par l'intermédiaire de cales isolantes. L'ensemble est plongé dans un bain d'huile. Le trou vertical du bloc de laiton est prolongé vers le haut par un tube de silice S qui, dans sa partie supérieure, sert de support à un enroulement chauffant. Entre le bloc de laiton B et le tube de silice S, se trouve une trappe T. L'ensemble est calorifugé. La tension appliquée aux bornes de l'enroulement chauffant est stabilisée à mieux que 1%.

On place le produit à étudier dans un récipient suspendu dans le four. Lorsque la température du four est stabilisée, au bout de quelques heures, on fait tomber rapidement dans le calorimètre l'ensemble récipient-produit. La

variation de température du bloc de laiton est alors mesurée par un thermocouple.

II-8. PRINCIPE DE LA METHODE.

Soient: θ_F la température du four, θ_1 et θ_2 les températures initiale et finale du calorimètre.

Le produit et le récipient passent de la température θ_F à la température θ_2 , pendant que la température du calorimètre s'élève de θ_1 à θ_2 .

Les variations d'enthalpie correspondantes sont $(H_{\theta_F} - H_{\theta_2})$ pour le sulfate, $(h_{\theta_F} - h_{\theta_2})$ pour le récipient, $(H'_{\theta_2} - H'_{\theta_1})$ pour le calorimètre; nous pouvons écrire :

$$(H_{\theta_F} - H_{\theta_2}) + (h_{\theta_F} - h_{\theta_2}) = H'_{\theta_2} - H'_{\theta_1} \quad (\text{II}, 5).$$

Il est donc nécessaire de connaître les enthalpies du récipient et du calorimètre pour pouvoir calculer celle de K_2SO_4 . Pour cela, nous réalisons les mêmes expériences, en partant de la même température initiale θ_F , avec de l'alumine, dont on connaît les valeurs de l'enthalpie (13). Soit H'' l'enthalpie de Al_2O_3 . Nous écrirons :

$$(H''_{\theta_F} - H''_{\theta_2}) + (h_{\theta_F} - h_{\theta_2}) = H'_{\theta_2} - H'_{\theta_1} \quad (\text{II}, 6).$$

Enfin, avec le récipient vide, une troisième expérience donne l'égalité :

$$h_{\theta_F} - h_{\theta_2} = H'_{\theta_2} - H'_{\theta_1} \quad (\text{II}, 7).$$

Il faut alors, dans les premiers membres de ces trois équations, admettre l'égalité des températures finales du calorimètre θ_2 , θ'_2 , θ''_2 . Nous avons vérifié que l'on introduit ainsi une erreur de l'ordre de 2° , au maximum. Cette erreur est négligeable devant la température du four qui varie entre 400 et 600°C , et devant les autres erreurs expérimentales.

Il n'en est pas de même au deuxième membre où interviennent les faibles variations entre les températures initiale et finale du bloc de laiton constituant le calorimètre.

Pour simplifier l'écriture, notons $\Delta_1 H'$ la première variation d'enthalpie du calorimètre, $\Delta_2 H'$ et $\Delta_3 H'$ les deux variations suivantes. Les trois équations deviennent:

$$\Delta H + \Delta h = \Delta_1 H'$$

$$\Delta H'' + \Delta h = \Delta_2 H'$$

$$\Delta h = \Delta_3 H'$$

$$\text{d'où : } \Delta H = \Delta H'' \frac{\Delta_1 H' - \Delta_3 H'}{\Delta_2 H' - \Delta_3 H'} \quad (\text{II}, 8).$$

Remarquons alors, pour exprimer $\Delta_1 H' = H'_{\theta_2} - H'_{\theta_1}$, que la variation $\theta_2 - \theta_1$ est petite et que, dans cet intervalle de température, on peut considérer comme constante la chaleur spécifique C_p du calorimètre de masse M . Alors :

$$\left. \begin{aligned} \Delta_1 H' &= M C_p (\theta_2 - \theta_1) = M C_p \Delta_1 \theta \\ \Delta_2 H' &= M C_p (\theta'_2 - \theta'_1) = M C_p \Delta_2 \theta \\ \Delta_3 H' &= M C_p (\theta''_2 - \theta''_1) = M C_p \Delta_3 \theta \end{aligned} \right\} \text{ (II,9)}$$

et par suite :

$$\Delta H (K_2SO_4) = \Delta H''(Al_2O_3) \frac{\Delta_1 \theta - \Delta_3 \theta}{\Delta_2 \theta - \Delta_3 \theta} \quad \text{(II,10).}$$

Des mesures de température permettent donc de connaître la variation d'enthalpie du sulfate de potassium. Ces températures doivent donc être mesurées avec la plus grande précision possible. Les corrections de fuites thermiques indispensables ont été faites graphiquement.

II-9. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Malgré tous les soins apportés aux expériences et la répétition de celles-ci, on doit considérer que les résultats présentent une dispersion de 2% environ.

On a obtenu :

TABLEAU (II,C)

$\theta^\circ C$	450	500	525	550	570	600	620
$H_T - H_{293}$ Kcal/mole	18,3	20,8	21,9	23,25	24,3	27,9	29,1

En extrapolant les courbes dans la région de transformation, on obtient le tableau (II,D) :

$T^\circ K$	723	773	798	823	843	859	859	873	893
$H_T - H_{293}$ kcal/mole	18,3	20,8	21,9	23,25	24,3	25,2	27,2	27,9	29,1

L'examen du tableau (II,D) montre, qu'à 859°K (586°C), l'enthalpie passe de la valeur $25,2 \frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$ à la valeur $27,2 \frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$. On peut donc prendre comme chaleur latente de transformation:

$$L = 2,00 \pm 0,08 \frac{\text{kcal}}{\text{mole}}.$$

La température de transformation étant $586 \pm 2^\circ\text{C}$, on peut donner comme entropie de transformation:

$$\Delta S = 2,3 \pm 0,1 \frac{\text{cal}}{\text{degré} \times \text{mole}}.$$

Entre 450 et 586°C, la courbe représentant les variations de l'enthalpie en fonction de la température peut se mettre sous la forme:

$$H_T - H_{723} = 48,2 (T - 723) + 0,0126 (T - 723)^2,$$

relation valable pour T compris entre 723 et 859°K et pour $H_T - H_{723}$ exprimé en calorie/mole.

Dans le même intervalle de température, on obtiendrait, par dérivation:

$$C_p = 48,2 + 0,0252 (T - 723) \frac{\text{cal}}{\text{degré} \times \text{mole}}.$$

Cette équation donne, pour $T = 859^\circ\text{K}$,

$$C_p = 51,6 \text{ cal/degré} \times \text{mole}.$$

A cette température, C_p devient infini pour reprendre, après la transformation, la valeur $C_p = 55 \text{ cal/degré} \times \text{mole}$.

Il est impossible de donner l'ordre de grandeur de la précision pour ces valeurs de C_p obtenues par dérivation.

II-10. CONCLUSION.

En résumé, l'analyse thermique différentielle et la dilatométrie permettent d'affirmer l'existence de trois nouvelles transformations des cristaux de sulfate de potassium à des températures très voisines de 300, 350, 449°C.

Ces techniques nous permettent d'affirmer que les deux premières transformations (300 et 350°C) sont du deuxième ordre. Par contre, elles ne permettent pas d'affirmer que la troisième transformation (449°C) est du premier ordre, bien qu'elle en présente certains caractères. Elle serait alors de faible importance. La nature de cette transformation sera précisée dans les chapitres suivants.

La transformation de 586°C se traduit par une variation isotherme de longueur du barreau de $23 \pm 1\%$.

Des mesures d'enthalpie ont permis le calcul de la chaleur latente de transformation et de l'entropie de transformation.

CHAPITRE III.

CONDUCTIVITE ELECTRIQUE.

L'étude des transformations d'un corps pur par l'examen des courbes représentant la variation de la conductivité électrique du corps étudié en fonction de la température n'en est qu'à ses débuts (14). La conductivité présente des variations nettes pour certaines températures voisines des températures de transformations. Or, on peut mettre la conductivité σ d'un cristal ionique sous la forme:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(- \frac{A}{kT} \right).$$

Dans cette expression, k est la constante de BOLTZMANN, T la température absolue et A l'énergie d'activation.

Dans cette hypothèse, les courbes représentant $\text{Log } \sigma$ en fonction de $\frac{1}{T}$ sont des droites. Si le corps, dont on étudie la conductivité, est le siège d'un changement de structure, l'énergie d'activation A et la conductivité limite σ_0 subissent un changement à la température de transformation et le diagramme $\text{Log } \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ présente une anomalie à cette température. Nous verrons qu'il en est de même pour les transitions de deuxième espèce.

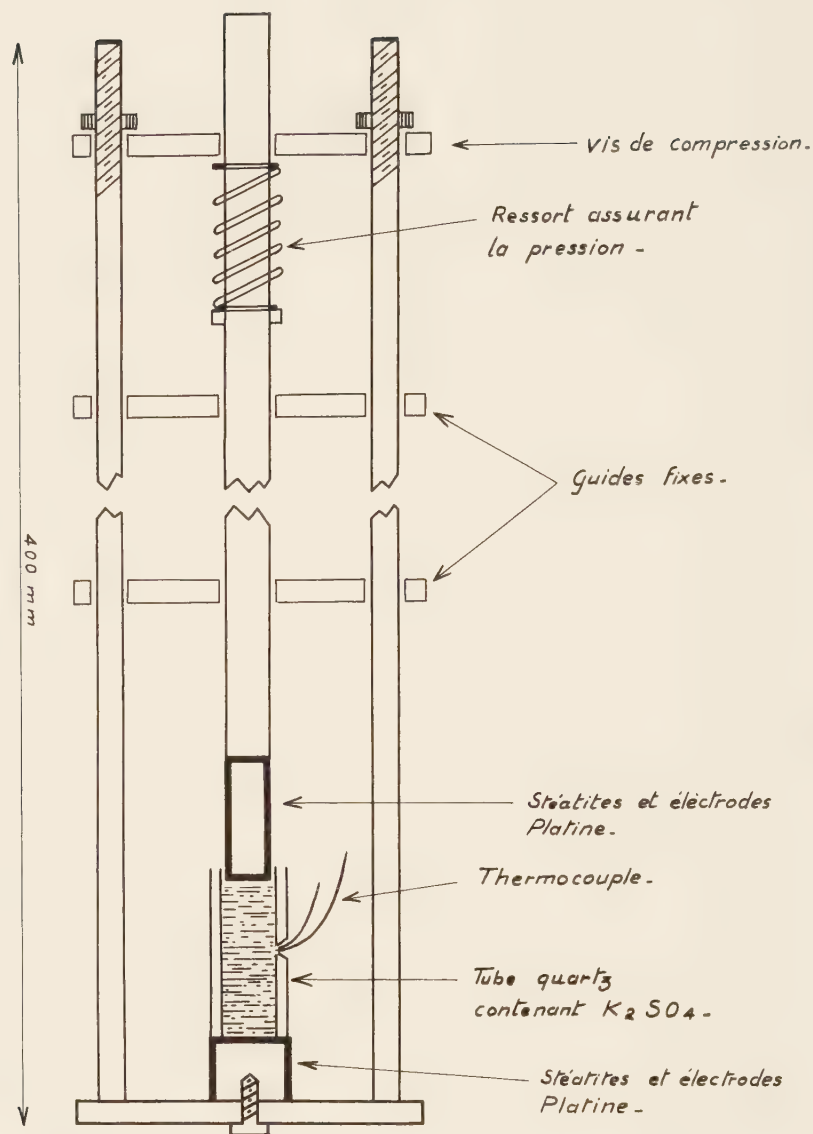


Fig. 11

III-1. APPAREILLAGE - MODE OPERATOIRE.

Nous avons commencé par étudier la résistivité du sulfate de potassium en courant continu. Ce mode opératoire nous a montré qu'il existait une légère polarisation des électrodes qui faussait les résultats, surtout aux températures peu élevées. Aussi, avons nous finalement mesuré la conductivité en courant alternatif ce qui permet d'éviter la polarisation des électrodes. Les résultats obtenus sont très voisins de ceux qu'on obtiendrait en courant continu, si on opère à basse fréquence. Dans cette étude, nous avons toujours utilisé une fréquence de 80 Hertz.

L'échantillon E, contenu dans un tube de silice, est comprimé entre deux électrodes de platine par l'intermédiaire d'un ressort (fig.11). Ces deux électrodes sont isolées par des stéatites S et le tube de silice contenant K_2SO_4 en poudre est percé d'un trou permettant le passage d'un thermocouple.

L'ensemble de l'appareil peut être introduit dans un manchon de verre pyrex dans lequel on peut faire le vide et qu'on peut porter dans un four pour élever la température. On peut aussi se contenter, en opérant à l'air libre, d'entourer l'échantillon par un petit four qui permet d'atteindre environ 650°C.

On applique aux électrodes la différence de potentiel alternative constante par l'intermédiaire d'une résistance R , aux bornes de laquelle on mesure la différence de potentiel à l'aide d'un voltmètre électronique. La plupart de nos mesures ont été effectuées avec une différence de potentiel de 24 Volts.

III-2. ETUDES PRELIMINAIRES.

1°) INFLUENCE DE LA VAPEUR D'EAU.

L'appareillage, enfermé dans un manchon de verre pyrex, a été porté dans un four à une température de 150°C environ. On a alors constaté que la résistance de la colonne de sulfate de potassium était multipliée par un facteur de l'ordre de 1000 pendant la première heure de chauffage. Cette résistance se stabilisait ensuite à une valeur constante quelle que soit la durée du chauffage. Ceci est probablement dû au fait que la conductivité observée sans aucune précaution dépend en grande partie de l'état d'humidité de l'échantillon.

Dans toutes les mesures suivantes, nous n'avons donc opéré que sur des échantillons préalablement séchés par un chauffage d'environ 2 heures à 150°C .

2°) INFLUENCE DE LA FORCE DE COMPRESSION.

Les mesures ont montré l'influence de la force de compression exercée par les électrodes sur les valeurs de σ_0 , les valeurs de l'énergie d'activation n'étant que peu affectées par ce facteur. C'est ainsi que, pour un échantillon donné, à une température constante de 250°C, nous avons obtenu:

pour une pression faible exercée par le ressort: $R_0 = 382 \text{ M}\Omega$,

pour une pression de 100 kg/cm²: $R = 320 \text{ M}\Omega$,

200 kg/cm²: $R = 300 \text{ M}\Omega$,

300 kg/cm²: $R = 292 \text{ M}\Omega$,

400 kg/cm²: $R = 270 \text{ M}\Omega$.

Il semble que, dans le faible domaine de pression exploré (0 à 500 kg/cm²), la résistance de l'échantillon, à température constante, diminue à mesure que la pression augmente suivant une loi de la forme (au moins en première approximation):

$$R = R_0 - A p^{1/2},$$

avec, dans le cas choisi, $R_0 = 382 \text{ M}\Omega$ et A de l'ordre de 5,8, si p est exprimé en kg/cm². (Je précise que la pression exercée sur l'échantillon n'est pas une pression hydrostatique, car on applique au produit une force par l'intermédiaire d'un piston métallique de section convenable). On peut admettre, pour expliquer ce phénomène, que

le courant traverse une poudre comprimée par l'intermédiaire des points de contact entre les particules du produit. Ceci rendrait compte de deux données expérimentales:

1) la résistance des poudres est très élevée;

2) cette résistance diminue avec une augmentation de la pression, par suite de l'augmentation des surfaces de contact entre particules.

Aussi, dans les mesures de conductivité, avons-nous pris la précaution d'opérer le plus possible dans les mêmes conditions de pression.

3°) INFLUENCE DU PASSE THERMIQUE DE L'ECHANTILLON.

Les mesures nous ont aussi montré que le traitement thermique antérieur a une influence sur les valeurs de la conductivité: les valeurs de σ au chauffage et au refroidissement diffèrent très sensiblement les unes des autres. Il est probable que, au cours du chauffage, il se produit un "tassement" des particules, donc une augmentation des surfaces de contact et par suite une diminution de la résistivité. Ce n'est qu'après plusieurs chauffages et refroidissements successifs qu'on arrive à une valeur à peu près stable de la conductivité. Dans ces conditions, je pense qu'il est prudent de n'accorder qu'une valeur indicative aux mesures de σ_0 .

Par contre, l'énergie d'activation, déduite de la pente de la droite représentant $\text{Log } \sigma$ en fonction de $1/T$, est remarquablement constante quel que soit le mode opératoire.

III-3. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Nous avons effectué sur le sulfate de potassium en poudre plus de 50 mesures sur divers échantillons et sous diverses atmosphères (air, oxygène, azote, vide). Les énergies d'activation obtenues ne varient pratiquement pas, quelle que soit l'atmosphère au dessus du produit. On retrouve également les mêmes valeurs de A au chauffage et au refroidissement.

Après cette série de mesures, on peut donner les énergies d'activation à environ 2%. Quant aux valeurs de σ_0 , elles ne sont données qu'à titre indicatif, des variations de 10% d'une mesure à l'autre, pour un même échantillon et dans les mêmes conditions opératoires, étant chose courante.

Si nous représentons la conductivité par la formule:

$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-A}{RT}\right)$, on obtient les valeurs suivantes:

Tableau (III, A)

		$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	A eV
300°C	Avant transformation	1	0,90
	Après "	3,5	0,96

		σ_0 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	Λ eV
350°C	Avant transformation	3,5	0,96
	Après "	12	1,01
450°C	Avant transformation	12	1,01
	Après "	13	1,01
585°C	Avant transformation	13	1,02
	Après "	14,3	1,02

Il faut noter que:

- a) Conformément à la théorie, les courbes $\text{Log } R=f(1/T)$ se composent effectivement de droites ou de portions de droite. Cependant les domaines de température explorés doivent être assez limités de part et d'autre de la température de transformation (cf. Chapitre VII, §4).
- b) Les températures des accidents coïncident exactement avec celles des transformations déjà signalées. Pour les 50 mesures effectuées, on peut donner en moyenne des résultats: $300 \pm 4^\circ\text{C}$, $349 \pm 4^\circ\text{C}$, $450^\circ \pm 3^\circ\text{C}$ et $585 \pm 5^\circ\text{C}$. L'accord est donc excellent, la dispersion étant toutefois un peu plus grande que dans le cas des mesures de dilatométrie et d'analyse thermique différentielle.

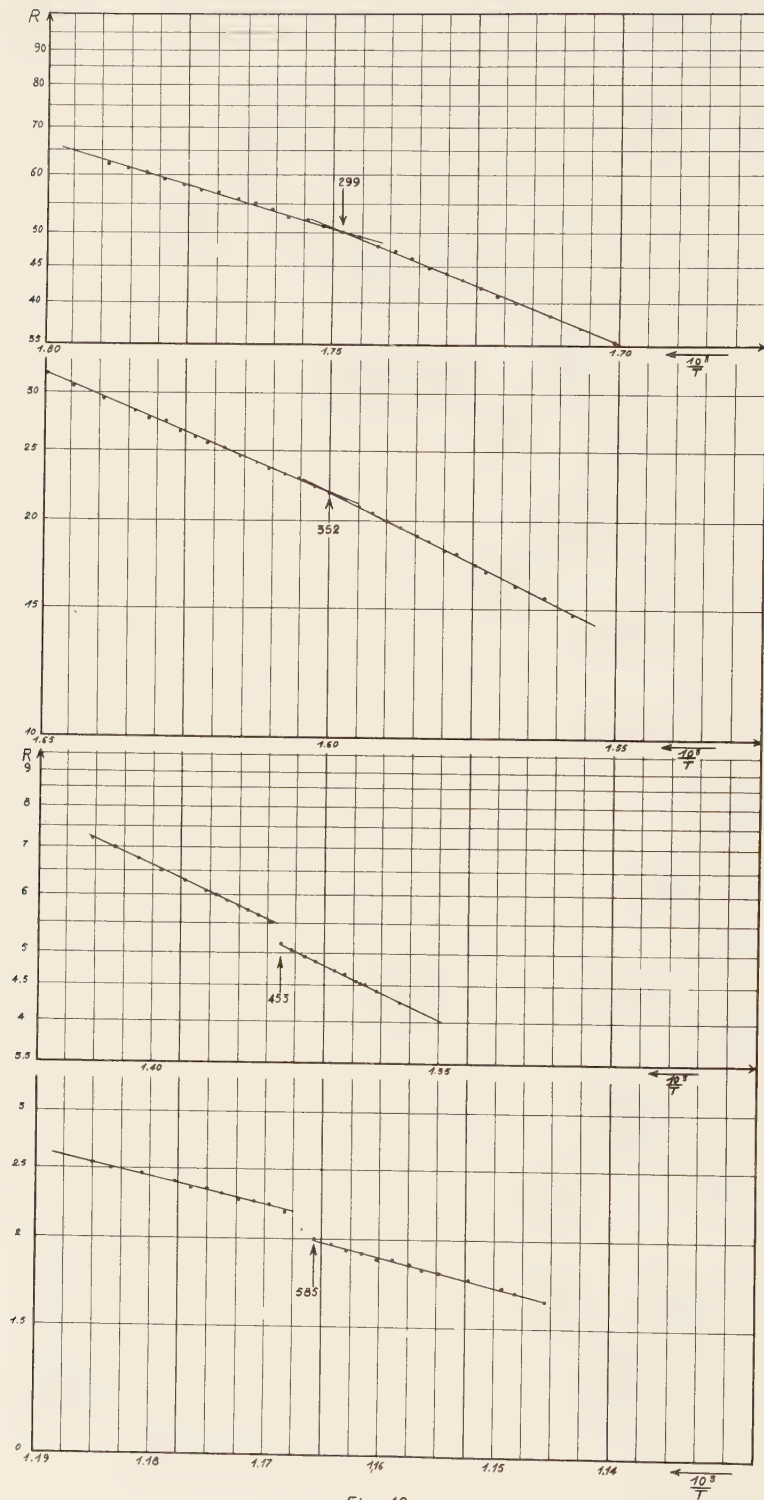


Fig. 12

c) Les énergies d'activation ont des valeurs relativement élevées.

d) Enfin, si les transformations de 300 et 350°C sont marquées par une augmentation de l'énergie d'activation (0,90 à 0,96 eV, puis 0,96 à 1,01 eV), il faut remarquer que la transformation de 450°C se fait à énergie d'activation constante (1,01 eV). Les courbes $\text{Log } R = f\left(\frac{1}{T}\right)$ sont deux portions de droites parallèles autour de 450°C. L'augmentation de σ_0 est toujours de l'ordre de 6%, quelle que soit la valeur initiale de σ_0 . Cette valeur initiale peut varier dans de très larges limites, mais à 450°C elle subit un accroissement de 6%. Il en est de même pour la transformation de 585°C où l'augmentation de σ_0 est de l'ordre de 10 à 12%.

La figure 12 représente les valeurs de $\text{Log } R$ en fonction de $1/T$ autour des quatre points de transformations.

III-4. THEORIE SUCCINCTE.

Si le cristal était parfait, on n'observerait une conductivité ionique que si les ions positifs ou négatifs quittaient leurs positions normales sous l'influence du champ appliqué. Dans ce cas, et comme l'énergie potentielle d'un ion varie d'environ 1 volt par distance interatomique, il serait nécessaire d'appliquer des champs de

plusieurs millions de volts par centimètre pour induire un courant.

On est donc obligé d'admettre, avec Frenkel, Wagner et Schottky, qu'il existe dans un cristal en équilibre thermique un certain nombre de sites vacants dans le réseau, autrement dit des points du réseau d'où sont absents les ions correspondants, ces ions se trouvant alors en position interstitielle. Dans cette hypothèse, le champ appliqué troublerait la distribution statistique du mouvement.

On admet l'existence de deux sortes de défauts de réseau:

1°) Les défauts de Frenkel, où un ion glisse en position interstitielle, ce phénomène étant forcément accompagné de la formation d'un trou.

Si N est le nombre total d'atomes et N' le nombre de positions interstitielles possibles et si, à une certaine température, n est le nombre d'ions en position interstitielle, ces n ions peuvent être placés dans les N' positions interstitielles de P' façons, avec $P' = \frac{N'!}{(N'-n)!n!} \dots$

Pour les trous correspondants, on peut les placer de P façons dans les N positions possibles, avec $P = \frac{N!}{(N-n)!n!} \dots$

D'après la formule de Boltzmann, l'accroissement d'entropie sera:

$$S = k(\text{Log} \frac{N!}{(N-n)!n!} + \text{Log} \frac{N'!}{(N'-n)!n!}).$$

En utilisant la formule de Stirling, on peut écrire:

$$S = k(N \log N - (N-n) \log (N-n) - n \log n + N' \log N' - (N'-n) \log (N'-n) - n \log n).$$

Si W est le travail nécessaire pour déplacer un ion de sa position interstitielle, l'accroissement d'énergie interne est $U = nW$ et la variation de l'énergie libre de Helmholtz $F = U - TS$ s'écrit:

$$F = nW - TS \text{ (S ayant la forme ci-dessus).}$$

La condition d'équilibre, à une température donnée, est que cette variation soit minimum, c'est à dire que: $\frac{\partial F}{\partial n} = 0$, ce qui s'écrit: $W = kT \log \frac{(N-n)(N'-n)}{n^2}$,

$$\text{ou } \frac{n^2}{(N-n)(N'-n)} = \exp \left(- \frac{W}{kT} \right).$$

En pratique, n étant petit devant N et N' , on peut écrire:

$$n \simeq (NN')^{\frac{1}{2}} \exp \left(- \frac{1}{2} \frac{W}{kT} \right),$$

le facteur $\frac{1}{2}$ étant dû au fait que deux positions de désordre sont créées simultanément.

2°) Les défauts de Schottky, où un certain nombre d'ions émigrent vers la surface en laissant des trous vacants.

En effectuant le même raisonnement que ci-dessus, on montre que le nombre de défauts de Schottky est:

$$n \simeq N \exp \left(- \frac{W_S}{kT} \right)$$

et on remarque ici l'absence du facteur $\frac{1}{2}$.

3°) Diffusion des défauts. Energie d'activation.

Ces défauts de réseaux peuvent se mouvoir dans le cristal d'une position à une autre avec une certaine vitesse de diffusion. Une certaine énergie dite "énergie d'activation" leur est donc nécessaire.

Dans leur migration, ils ont en général à franchir des positions intermédiaires où l'énergie est supérieure à celle des positions initiales et finales. Soit E la hauteur de cette barrière de potentiel. On admet que la probabilité de passage d'une position à une autre est, pour chaque vibration: $\exp(-\frac{E}{kT})$ (15). Cette probabilité de passage, par seconde, est $\nu \exp(-\frac{E}{kT})$, si ν est la fréquence de vibration.

Appliquons alors un champ électrique F . Dans la direction perpendiculaire au champ, rien n'est changé. Dans la direction du champ la hauteur de la barrière de potentiel varie de $\pm \frac{1}{2} eFa$, si a est la distance entre deux positions voisines du réseau.

La probabilité de passage par unité de temps dans la direction du champ devient $\nu \exp(-\frac{E-\frac{1}{2}eaF}{kT})$ et

$\nu \exp(-\frac{E+\frac{1}{2}eaF}{kT})$ dans la direction opposée. On a donc, statistiquement, un excès de passage dans une des deux directions, donc une diffusion des défauts et une vitesse moyenne de diffusion:

$$V = \nu a \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) 2 \operatorname{sh} \frac{\frac{1}{2}eaF}{kT}.$$

Avec les champs utilisés normalement, on a $eaF \ll kT$ et par suite:

$$V = \nu a \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \frac{eaF}{kT}.$$

La vitesse variant avec le champ, on peut écrire $v=uF$, en appelant u la mobilité des ions; alors, $u=u_0 \exp(-E/kT)$ avec $u_0 = \frac{e\nu a^2}{kT}$.

La conductivité étant proportionnelle au nombre de défauts de réseau par unité de volume et à leur mobilité, on a:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{-W_S + E}{kT}.$$

On écrit souvent cette formule sous la forme:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-A}{kT}\right),$$

avec (dans le cas des défauts de Schottky) $\sigma_0 = B \frac{e\nu a^2}{kT} N$.

B est une constante de proportionnalité dans laquelle peut intervenir un terme tenant compte de la légère modification de la fréquence de vibration des ions.

III-5. INTERPRETATION DES RESULTATS.

1°) Il est à remarquer que l'énergie d'activation pour des défauts de Frenkel est, en général, de l'ordre de 0,5 eV. L'énergie d'activation de l'ordre de 1 eV mesurée dans le cas du sulfate de potassium donne donc à penser à une conductivité par défauts de Schottky.

D'autre part, nous verrons plus loin que la structure de K_2SO_4 est une structure relativement compacte. Dans une telle structure, l'introduction d'un ion supplémentaire en position interstitielle est évidemment assez difficile, surtout lorsqu'il s'agit d'anions et de cations relativement volumineux. Le processus de Schottky semble plus probable dans ce cas.

2°) A la température de 300°C, l'énergie d'activation passe de 0,90 à 0,96 eV. Il faut en conclure que, soit le travail nécessaire à la création d'un défaut W_S , soit l'énergie d'activation proprement dite E , subit une augmentation brusque de l'ordre de 6%.

Le réseau cristallin étant dilaté par rapport à la température ordinaire, il semblerait que E ne subisse que peu de variation. D'autre part, l'énergie thermique du réseau a augmenté avec la température. De plus, la transformation de 300° étant de deuxième espèce et marquant par conséquent une diminution de l'ordre, il s'ensuit que l'énergie du réseau à 300° + ξ est supérieure à l'énergie du réseau à 300° - ξ , la forme stable à basse température étant celle de moindre énergie.

On peut donc supposer que le travail W_S nécessaire pour extraire un ion d'une position d'énergie supérieure soit

plus grand à cette température qu'à la température ordinaire.

Il faut cependant être extrêmement prudent dans ces hypothèses, car la théorie de la conductivité des cristaux ioniques ne représente pas exactement la réalité: c'est ainsi, par exemple, que, sur de grands intervalles de température, la loi $\sigma = \sigma_0 \exp(\frac{-A}{kT})$ s'éloigne beaucoup des mesures expérimentales: les courbes $\log \sigma = f(1/T)$ sont le plus souvent des courbes légèrement incurvées vers le haut et non des droites. De plus, dans le calcul de σ_0 ou de A interviennent des hypothèses simplificatrices qui rendent la formule inapplicable sur de grands intervalles de température. Enfin, en utilisant des atomes marqués pour étudier leur diffusion dans un composé donné, on a émis l'hypothèse que la diffusion des ions pourrait avoir lieu aussi par un effet "tunnel" analogue à celui décrit par la mécanique quantique.

Dans l'état actuel de la théorie du solide, il semble donc qu'on puisse simplement dire que l'énergie d'activation, calculée à partir de la conductivité du sulfate de potassium, subisse une augmentation aux températures de transition, et que l'étude de la conductivité soit aussi un moyen de détection des transformations du second ordre.

Les mêmes hypothèses peuvent également s'appliquer à la transformation de 350°C qui est aussi de deuxième espèce et qui se traduit par une augmentation de l'énergie d'activation de 0,96 à 1,01 eV.

3°) La transformation de 450°C , à la différence des deux précédentes, ne se marque pas par une variation de l'énergie d'activation. Celle-ci, aux erreurs d'expériences près, reste constamment égale à 1,01 eV. Par contre, σ_0 augmente d'environ 5 à 6% lorsqu'on franchit la température de transformation et ceci quel que soit l'échantillon étudié et les modes opératoires. C'est ce taux d'augmentation qui est constant et non la valeur absolue de σ_0 .

L'énergie d'activation restant constante, une explication possible de cette augmentation de la conductivité est une augmentation de σ_0 , c'est à dire une augmentation du nombre des défauts de réseau. S'il s'agit de défauts de Schottky, cet accroissement doit conduire à une variation positive du volume puisque les ions migrent vers la surface du cristal en créant une nouvelle rangée. Cette variation doit être faible et correspond à celle que nous avons décelée dans l'étude dilatométrique du produit. Cet accroissement de σ_0 peut aussi provenir d'une augmentation de la vitesse de diffusion des défauts, ou, peut-être, de la combinaison des deux phénomènes.

4°) A 585°C le même phénomène se produit, l'augmentation de σ_0 étant cette fois de l'ordre de 10 à 12%, c'est à dire notablement plus importante.

III-6. CONCLUSION.

On peut dire, en conclusion, que l'étude de la conductivité est aussi un moyen de mettre en évidence les transformations polymorphiques ou du second ordre. Les anomalies de la courbe $\log \sigma = f(1/T)$ se produisent aux températures de transition révélées par l'analyse thermique différentielle et par la dilatométrie; elles consistent, dans le cas du sulfate de potassium, soit en des variations de l'énergie d'activation (second ordre), soit en des variations de σ_0 (premier ordre). D'autre part, la loi:

$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-A}{KT}\right)$ ne représente pas exactement les phénomènes. Enfin, la considération des défauts de Schottky permet de donner une explication qualitative possible des phénomènes.

Il faut insister sur le fait qu'il a fallu confronter les résultats des trois méthodes: analyse thermique, dilatométrie, conductivité, pour pouvoir conclure sur la nature de la transformation de 450°C qui est une transformation du premier ordre.

CHAPITRE IV - ETUDE AUX RAYONS X.

IV-1. APPAREILLAGE. PREPARATION DE L'ECHANTILLON.

Pour effectuer l'étude aux rayons X du sulfate de potassium, nous avons commencé par utiliser un générateur de rayons X (Cie Générale de Radiologie) équipé d'une chambre de Debye-Scherrer de petit diamètre.

En dirigeant sur l'échantillon un jet d'air chaud, il est possible de faire varier sa température.

Pour les études à températures élevées, il faut refroidir énergiquement le film, qui peut se déformer, et il faut prendre la précaution de reproduire sur la pellicule, avant exposition aux rayons X, l'image d'une règle graduée. Pour obtenir un bon refroidissement du film, nous avons réalisé une chambre Debye-Scherrer à double paroi, avec circulation d'eau. Le diamètre de cette chambre était de 76,4mm. Malgré toutes les précautions, il s'est avéré très difficile d'obtenir de bons clichés reproductibles. Les films montrent souvent des raies présentant des distorsions. Ce phénomène est certainement dû à un refroidissement insuffisant de la pellicule.

Le problème s'est trouvé déplacé lorsque le laboratoire a fait l'acquisition d'un diffractomètre à rayons X (type

20 de la C.G.R.). Cet appareil utilise le montage à focalisation de Bragg-Brentano et permet une vitesse de rotation de l'échantillon rigoureusement moitié de celle du compteur de Geiger le long du cercle de focalisation.

L'échantillon est préparé en collant le produit aggloméré par un liant (ici du collodion) sur une plaquette de verre.

L'appareil donne directement la position et l'intensité des raies, à condition de connaître le zéro de l'appareil, qu'on peut ajuster à mieux que $0,01^\circ$ près (16). L'angle de balayage pour le compteur est d'environ 172° , ce qui correspond à un angle de Bragg de 86° .

L'utilisation d'un monochromateur (quartz, taille Johansson) nous a permis d'effectuer nos mesures avec le rayonnement monochromatique $\text{Cu K}\alpha_1$.

Dans nos mesures, les échantillons de sulfate de potassium ont été préparés soit par la méthode ordinaire (sulfate mélangé à du collodion), soit en tassant la poudre dans une cuvette d'acier de dimensions 40×30 mm et d'épaisseur 25 mm. Ce deuxième procédé trouvera sa justification dans les mesures à haute température.

Les diagrammes obtenus, en employant le premier mode de préparation pour l'échantillon (mélange K_2SO_4 - collodion), montrent des raies dont la position est parfaite-

Tableau (IV, A)

10^4		Q_1	Q_2	Q_3	Q_4	Q_5	Q_6	Q_7	Q_8	Q_9	Q_{10}	Q_{11}	Q_{12}	Q_{13}	Q_{14}	Q_{15}	Q_{16}	Q_{17}	Q_{18}
Q_1	343																		
Q_2	425	82																	
Q_3	518	175	93																
Q_4	604	261	179	86															
Q_5	659	316	234	141	55														
Q_6	706	363	281	188	102	47													
Q_7	837	494	412	319	233	178	131												
Q_8	950	607	525	432	346	291	244	113											
Q_9	1014	671	589	496	410	356	308	177	64										
Q_{10}	1051	708	626	533	447	392	345	214	101	37									
Q_{11}	1198	856	773	680	594	539	492	361	248	184	147								
Q_{12}	1221	978	796	703	617	562	515	384	271	207	170	23							
Q_{13}	1373	1030	948	855	769	714	667	536	423	359	222	175	152						
Q_{14}	1484	1141	1059	966	880	825	778	647	534	470	433	286	263	111					
Q_{15}	1543	1200	1118	1025	939	884	837	706	593	529	492	345	322	170	59				
Q_{16}	1571	1228	1146	1053	967	912	865	734	621	537	520	373	350	198	87	28			
Q_{17}	1703	1360	1278	1185	1099	1044	997	866	753	689	652	505	482	330	219	160	132		
Q_{18}	1728	1385	1303	1210	1124	1069	1022	891	778	714	677	530	507	355	244	185	157	25	

ment reproductible. Il n'en est pas de même pour l'intensité de chacune de ces raies. Il est possible qu'en préparant le mélange collodion-poudre, on ait une orientation préférentielle des cristaux de K_2SO_4 ce qui perturbe le diagramme. Nous avons préféré le deuxième mode de préparation qui conduit à des diagrammes entièrement reproductibles (positions des raies et intensités).

IV-2. DEPOUILLEMENT DES DIAGRAMMES.

Le dépouillement des diagrammes est une application de la méthode de Lipson (17). Pour un cristal orthorhombique, on utilise la relation:

$$\sin^2 \theta = q_{h,k,l} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2,$$

avec $A = \frac{\lambda^2}{4a^2}$, $B = \frac{\lambda^2}{4b^2}$, $C = \frac{\lambda^2}{4c^2}$.

Le problème est de trouver A,B,C, à l'aide de relations telles que:

$$q_{0,k,l} - q_{1,k,l} = A$$

$$q_{0,k,l} - q_{2,k,l} = 4A \text{ etc...}$$

On commence par dresser un tableau comportant les valeurs mesurées de q et les différences $q_i - q_j$. Ces différences ont été réalisées graphiquement. Pour le sulfate de potassium et pour les 18 premières valeurs de 0, on peut dresser le tableau ci-contre.

L'examen du tableau (IV.A) montre, par exemple, que:

$$(1) \quad q_4 - q_2 = 0,0179; (3) \quad q_{13} - q_5 = 0,0714 \simeq 4 \times 0,0178;$$

$$(2) \quad q_7 - q_5 = 0,0178; (4) \quad q_{18} - q_9 = 0,0714 \simeq 4 \times 0,0178.$$

On peut donc supposer que q_2 est de la forme $q_{0,k,\ell}$ (en abrégé $q_2=(0,k,\ell)$). Les relations ci-dessus s'écrivent alors:

$$(1) \quad q_2 = (0,k,\ell) \quad , \quad q_4 = (1,k,\ell);$$

$$(2) \quad q_5 = (0,k_1,\ell_1) \quad , \quad q_7 = (1,k_1,\ell_1);$$

$$(3) \quad q_5 = (0,k_1,\ell_1) \quad , \quad q_{13} = (2,k_1,\ell_1);$$

$$(4) \quad q_9 = (0,k_2,\ell_2) \quad , \quad q_{18} = (2,k_2,\ell_2).$$

Les équations symboliques (2) et (3) doivent donc conduire à l'égalité $q_{13} - q_7 = 3 \times 0,0178$, c'est à dire $q_{13} - q_7 = 0,0534$, en très bon accord avec la valeur expérimentale.

De même, on peut extraire du tableau les égalités suivantes:

$$(5) \quad q_3 - q_1 = 0,0175 \simeq 3 \times 0,00585; (7) \quad q_5 - q_2 = 0,0234 = 4 \times 0,00585;$$

$$(6) \quad q_{13} - q_{11} = 0,0175 \simeq 3 \times 0,00585; (8) \quad q_7 - q_4 = 0,0234 = 4 \times 0,00585.$$

ce qui permet d'écrire:

$$(5) \dots\dots\dots q_1 = (h_3, 1, \ell_3), \quad q_3 = (h_3, 2, \ell_3);$$

$$(6) \text{ et compte tenu de (3) } q_{11} = (2, 1, \ell_1), \quad q_{13} = (2, 2, \ell_1);$$

$$(7) \text{ et compte tenu de (1) } q_2 = (0, 0, \ell), \quad q_5 = (0, 2, \ell);$$

$$(8) \text{ et compte tenu de (1) } q_4 = (1, 0, \ell), \quad q_7 = (1, 2, \ell).$$

Dressons un tableau récapitulatif:

$$\begin{array}{lll}
 q_1 = (h_3, 1, \ell_3) & q_5 = (0, 2, \ell) & q_{13} = (2, 2, \ell_1) \\
 q_2 = (0, 0, \ell) & q_7 = (1, 2, \ell) & q_{18} = (2, k_2, \ell_2) \\
 q_3 = (h_3, 2, \ell_3) & q_9 = (0, k_2, \ell_2) & \\
 q_4 = (1, 0, \ell) & q_{11} = (2, 1, \ell_1) &
 \end{array}$$

En posant $A=0,0178$ et $B=0,00585$, les valeurs de q_2 et de q_{13} permettent d'écrire:

$$c\ell^2 = 0,0425 \quad , \quad c\ell_1^2 = 0,0425.$$

Ces deux égalités permettent donc de conclure à l'identité de ℓ_1 et de ℓ . Enfin, une méthode d'essai et erreur permet de choisir pour ℓ la valeur 2 ce qui correspond à $C=0,01065$.

Il faut alors vérifier qu'avec les valeurs choisies pour A, B, C on "indexe" toutes les raies expérimentales sans en omettre une seule. Ce n'est qu'après cette vérification, qu'on peut donner les valeurs de A, B, C , c'est à dire les valeurs de a, b, c , paramètres de la maille. L'indexation de toutes les raies est donc une nécessité.

IV-3. DIAGRAMMES A TEMPERATURE ORDINAIRE.

Le tableau ci-dessous donne des valeurs de θ qui sont une moyenne de 5 séries de mesures; les intensités (reproductibles à 3 ou 4% près) ont été mesurées en intégrant à l'aide d'un planimètre l'aire des raies tracées par l'appareil.

Tableau (IV.B)

h, k, l	θ en degré	$\sin^2\theta$ expérience	$\sin^2\theta$ calculé	$100 \frac{I}{I \text{ max.}}$
1 1 1	10,66	0,0343	0,0343	10
0 0 2	11,90	0,0425	0,0426	7
0 1 2	12,72	0,0485	0,0485	3
1 2 1	13,16	0,0518	0,0518	12
1 0 2	14,22	0,0604	0,0604	12
0 2 2	14,88	0,0659	0,0660	55
1 3 0	15,41	0,0706	0,0705	100
1 2 2	16,82	0,0837	0,0838	8
0 4 0	17,83	0,0937	0,0936	10
0 3 2	17,95	0,0950	0,0952	20
0 1 3	18,57	0,1014	0,1017	27
2 2 1	18,92	0,1051	0,1052	10
2 1 2	20,25	0,1198	0,1197	12
1 4 1	20,46	0,1221	0,1221	12
2 2 2	21,75	0,1373	0,1372	40
0 3 3	22,66	0,1484	0,1485	6
1 4 2	23,13	0,1543	0,1540	8
0 5 1	23,35	0,1571	0,1569	
2 3 2	24,09	0,1666	0,1665	6
0 0 4	24,37	0,1703	0,1704	10
2 1 3	24,56	0,1728	0,1729	6
0 5 2	25,75	0,1886	0,1888	14

h, k, l			θ en degré	$\sin^2\theta$ expérience	$\sin^2\theta$ calculé	$100 \frac{I}{I \text{ max.}}$
0	2	4]	26,13	0,1939	0,1939	10
1	1	4]				
3	0	2	26,80	0,2033	0,2029	3
2	4	2	27,11	0,2076	0,2074	8
0	6	0	27,30	0,2104	0,2106	5
3	3	0	27,51	0,2133	0,2129	14
0	3	4	28,15	0,2226	0,2230	5
2	5	1	28,53	0,2281	0,2281	3
1	3	4	29,40	0,2410	0,2409	8
0	5	3	29,50	0,2425	0,2421	8
0	6	2	30,22	0,2533	0,2532	
0	1	5	31,40	0,2715	0,2721	5
2	6	0	32,11	0,2826	0,2820	8
4	0	0	32,30	0,2855	0,2848	4
0	2	5	32,52	0,2890	0,2896	6
2	3	4	32,85	0,2942	0,2942	5
1	7	0	33,51	0,3048	0,3045	10
2	6	2]	34,74	0,3248	0,3244	8
1	6	3]				
3	4	3	36,27	0,3500	0,3497	8
2	2	5	36,90	0,3605	0,3608	4
0	7	3	38,20	0,3824	0,3825	3
2	4	5	41,05	0,4313	0,4311	6

Les calculs ont été effectués à partir des valeurs suivantes:

$$A=0,01780 \pm 0,00003; B=0,00585 \pm 0,00002; C=0,01065 \pm 0,00003.$$

Nous en déduisons les valeurs des paramètres de la maille(en Å):

$$a=5,773 \pm 0,005; b=10,07 \pm 0,01; c=7,46 \pm 0,01;$$

$$a:b:c = 0,573:1:0,741.$$

Ces valeurs sont en excellent accord avec celles proposées par ROBINSON (18):

$$a=7,456 \pm 0,006; b=10,08 \pm 0,01; c=5,776 \pm 0,005 \text{ Å}.$$

Le volume de la maille est de $434 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$. Les tables de constantes donnant comme valeur de la densité $d=2,662$, il s'ensuit qu'il y a 4 molécules dans la maille. La densité calculée à partir des rayons X est donc: $d_x=2,668$.

Les réflexions $h,0,\ell$, présentes sont celles où ℓ est pair. $h,k,0$ n'existent que lorsque la somme $h+k$ est paire. Les réflexions $0,0,\ell$; $0,k,0$; $h,0,0$ sont celles où h,k , ou ℓ sont égaux à un nombre pair. Ces conditions correspondent au groupe $Pmcn(D_{2h}^{16})$, qu'on peut écrire plus complètement sous la forme $P \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{c} \frac{2_1}{n}$.

Les positions équivalentes de ce groupe sont:

4 atomes en position (c) de coordonnées: $\pm(\frac{1}{4}, y, z; \frac{1}{4}, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z)$;

8 atomes en position (d) de coordonnées: $\pm(x, y, z; \frac{1}{2}-x, y, z;$

$$x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z; x-\frac{1}{2}, y-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z).$$



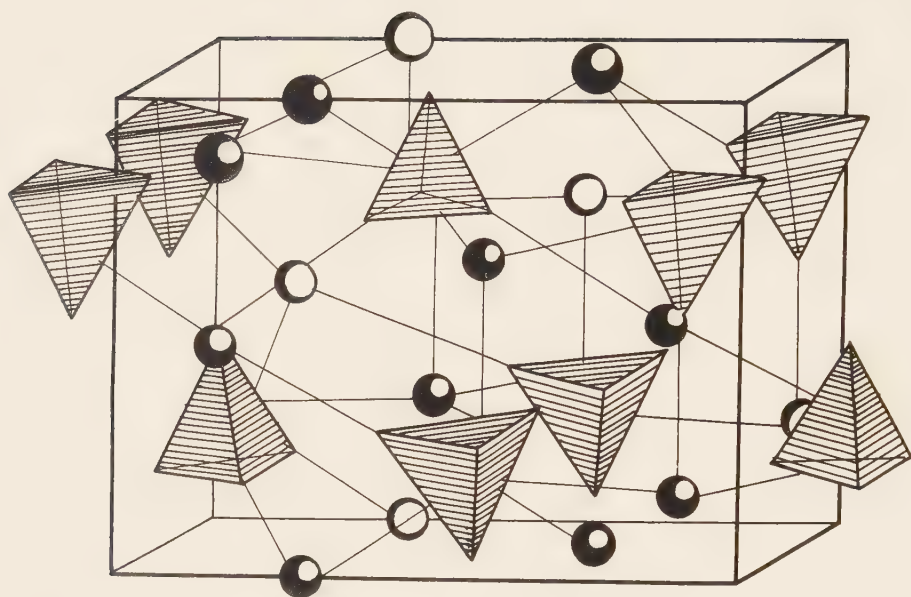


Fig. 13.

Les valeurs de x, y, z , relatives au sulfate de potassium sont (19):

	x	y	z
$K_I(c)$	$\frac{1}{4}$	0,417	0,683
$K_{II}(c)$	$\frac{1}{4}$	0,317	0
$S(c)$	$\frac{1}{4}$	0,417	$\frac{1}{4}$
$O_1(c)$	$\frac{1}{4}$	0,417	0,048
$O_2(c)$	$\frac{1}{4}$	0,557	0,317
$O_3(d)$	0,037	0,347	0,317

Le groupement SO_4 est tétraédrique. Les distances S-O sont de 1,5 Å.

La maille est représentée sur la figure 13. Les cercles représentent les atomes de potassium; les tétraèdres figurent les groupements SO_4 .

IV-4. ADAPTATION D'UN FOUR AU DIFFRACTOMETRE.

Dans le diffractomètre C.G.R., le goniomètre du type Berthold a son axe vertical et l'échantillon plan analysé est aussi vertical. Sur la figure 14, XY figure cet axe et le goniomètre apparaît en coupe en 8. Le four est compris entre les plaques de cuivre 1. Les deux chauffoirs circulaires 2 ont chacun une puissance de 350 Watts et sont disposés sur les plaques de laiton 9. L'isolation thermique

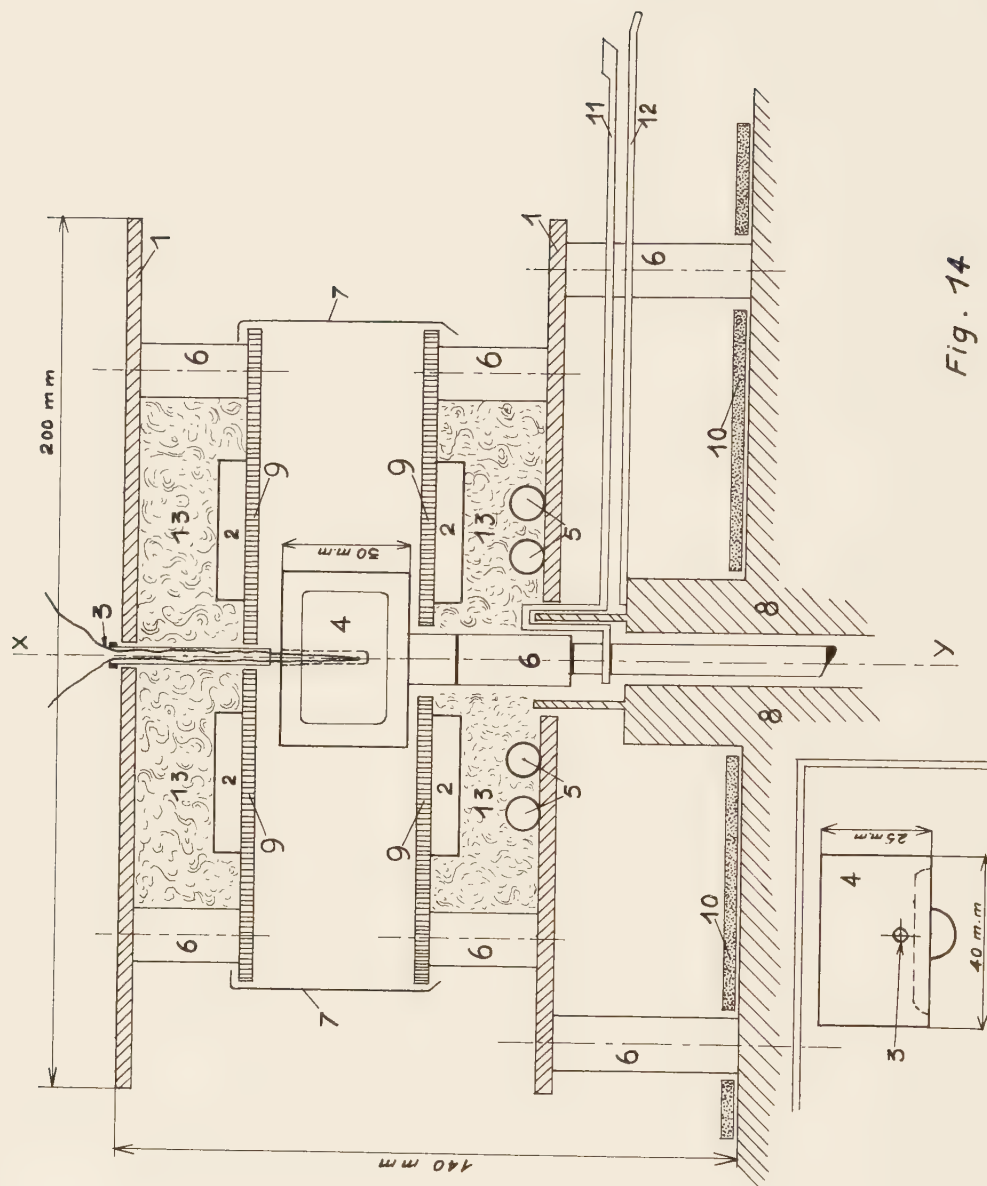


Fig. 14

est réalisée par des colonnes de stéatite 6, de la laine de silice 13, des plaques d'amiante 10 et des tubes de cuivre 5, où circule de l'eau froide. Le four est limité latéralement sur 180° environ par une feuille d'aluminium 7, de 1/100 de millimètre d'épaisseur, et sur l'autre partie par une feuille de laiton. Le support de l'échantillon est un bloc d'acier percé d'un trou pour le passage du thermocouple 3 et il est creusé d'une cavité qu'on remplit initialement de microcristaux agglomérés par compression. Le réglage initial et l'entraînement du support de l'échantillon se font par l'intermédiaire des pièces de laiton 11 et 12. L'ensemble est très facilement démontable et il ne limite pas les possibilités d'emploi du diffractomètre, c'est à dire que l'angle de balayage de 86° est conservé. Les principales cotes sont indiqués sur la figure.

L'alimentation électrique des résistances chauffantes est stabilisée. Quand l'état de régime est atteint, il est facile de maintenir constante à 1° près la température du porte échantillon pendant la durée totale de l'enregistrement (environ 9 heures). On constate de plus que le gradient radial de température reste très faible au centre du four et qu'il ne devient important qu'à proximité immédiate de la feuille d'aluminium. C'est ainsi qu'on a relevé au centre du four : 600°C ,

à 2 cm de l'axe : 600°C,

à 4 cm de l'axe : 600°C,

à 6 cm de l'axe : 598°C,

à 7 cm de l'axe : 595°C,

près de la feuille d'aluminium (intérieur):590°C,

près de la feuille d'aluminium (extérieur):380°C.

Un essai à vide avec la feuille d'aluminium et à température ordinaire n'a montré aucune modification du diagramme du sulfate de potassium. On constate seulement une augmentation du fond continu surtout aux faibles angles; il n'y a pas apparition de raies parasites dues à l'aluminium.

IV-5. ETUDE A HAUTE TEMPERATURE ($20 < \theta < 580^{\circ}\text{C}$).

Avant chaque mesure, il existe un temps mort de 2 à 3 heures, utilisé à atteindre la température de l'état de régime et à vérifier et retoucher le réglage du diffractomètre. L'ensemble préparation et mesure a une durée d'environ 12 heures.

Pour chaque température, on a réalisé entre 3 et 5 séries de mesures. Les résultats ont été dépouillés par la méthode décrite précédemment. On a ainsi obtenu:

TABLEAU (IV,C).

θ en °C	a en Å	b en Å	c en Å	a:b:c
20	5,773	10,070	7,460	0,573:1:0,741
60	5,775	10,075	7,475	0,573:1:0,742
130	5,790	10,085	7,502	0,574:1:0,7438
205	5,798	10,110	7,528	0,574:1:0,7446
250	5,806	10,123	7,545	0,574:1:0,7453
295	5,826	10,131	7,571	0,575:1:0,7473
320	5,832	10,158	7,590	0,5741:1:0,7472
350	5,844	10,183	7,600	0,5739:1:0,747
370	5,852	10,185	7,604	0,5746:1:0,7466
420	5,853	10,194	7,634	0,5742:1:0,7489
445	5,853	10,202	7,657	0,5737:1:0,7505
470	5,858	10,202	7,695	0,5742:1:0,7543
510	5,873	10,220	7,702	0,5747:1:0,7536
530	5,882	10,230	7,730	0,575:1:0,7556
550	5,887	10,230	7,753	0,5755:1:0,7579

Pour toutes les températures, on retrouve les mêmes raies qu'à 20°, les intensités ne variant pratiquement pas, sauf pour les raies ci-dessous:

Tableau (IV,D)

$100 \frac{I}{I_{\max}}$ des raies	20°	130°	250°	295°	320°	350°	370°	445°	470°
004	10	12	12	10	10	8	-	-	-
213	6	6	8	5	-	-	-	-	-
052	14	14	16	17	15	10	12	6	-
302	3	5	5	7	6	5	5	4	-
053	8	12	10	10	8	6	-	-	-
400	4	4	6	5	6	5	3	3	-
025	6	8	7	4	-	-	-	-	-
073	3	3	4	3	-	-	-	-	-
054	5	8	6	8	7	4	3	4	-

Ainsi, aux environ de 300°C, les raies 213, 025, 073 disparaissent et il apparaît la raie 190. A 350°C environ, les raies 004, 053 disparaissent et il apparaît la raie 061. Enfin, à 450°C environ, les raies 052, 302, 400, 054 disparaissent et il apparaît la raie 404.

IV-6. ETUDE A 600°C.

Le même appareillage a été utilisé pour étudier la structure du sulfate de potassium au-dessus de la température de la transformation polymorphique.

Jusqu'à présent, une seule étude a été effectuée à haute température sur le sulfate de potassium. BREDIG (21) conclut à une forme hexagonale de K_2SO_4 au dessus de $586^\circ C$.

Pour "indexer" les raies, j'ai employé la méthode de Hesse (22) qui met $\sin^2 \theta$ sous la forme: $\sin^2 \theta = q_{h,k,l} = AM + C l^2$, avec $A = \frac{\lambda^2}{3a^2}$, $C = \frac{\lambda^2}{4c^2}$, $M = h^2 + k^2 + hk$.

On forme, comme dans le cas du système orthorhombique, les différences $q_i - q_j$. Nous avons obtenu les résultats suivants, qui sont une moyenne de 6 séries de mesures:

Tableau (IV,E)

indices hexagonaux	θ en degré	$\sin^2 \theta$ mesuré	$\sin^2 \theta$ calculé	$100 \frac{I}{I_{\max}}$	d en Å
10.0	8,94	0,0241	0,0240	6	4,96
10.1	10,54	0,0334	0,0335	12	4,22
00.2	11,24	0,0380	0,0380	30	3,95
10.2	14,40	0,0618	0,0620	85	3,10
11.0	15,57	0,0720	0,0720	100	2,872
11.1	16,57	0,0813	0,0815	6	2,703
20.0	18,02	0,0957	0,0960	18	2,492
20.1	18,92	0,1051	0,1055	9	2,377
20.2	21,52	0,1345	0,1340	30	2,100
00.4	22,85	0,1508	0,1520	7	1,983
10.4	24,80	0,1759	0,1760	4	1,837
12.2	26,90	0,2048	0,2058	12	1,703
03.0	27,70	0,2161	0,2160	15	1,657
etc...					

Les calculs ont été effectués en prenant:

$$\overset{\circ}{A}=0,0240\pm0,0001, \quad C=0,00950\pm0,00005, \quad \text{ce qui correspond à:}$$

$$a=5,74\pm0,02 \text{ \AA} \quad ; \quad c=7,90\pm0,02 \text{ \AA} \quad ; \quad \frac{c}{a} = 1,376.$$

Il faut noter que la précision est inférieure à celle obtenue pour les basses températures.

Les mesures de BREDIG (21) conduisent aux valeurs suivantes:

$$a = 5,710 \text{ \AA}; \quad c = 7,85 \text{ \AA}; \quad \frac{c}{a} = 1,375.$$

Si on compare le diagramme obtenu ci-dessus avec celui de la forme à haute température du sulfate de sodium (23), on constate une analogie complète. De plus, on peut obtenir avec les mélanges $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$ une série ininterrompue de solutions solides. On rangera donc, avec BREDIG, le sulfate de potassium dans le même groupe de recouvrement que le sulfate de sodium, c'est à dire le groupe D_{3d}^3 avec 6 molécules dans la maille hexagonale. Le calcul de la densité donne $d_x = 2,54$, inférieure à la densité de la forme orthorhombique.

IV-7. RESULTATS.

1°) Coefficients de dilatation.

Le tableau de mesures donnant les dimensions de la maille entre 20 et 550°C permet le calcul des coefficients

de dilatation moyens entre 20 et 280°C suivant les trois axes cristallographiques:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Ox (a)} \dots \bar{\lambda}_{20}^{280} = 33 \times 10^{-6} \\ \text{Oy (b)} \dots \bar{\lambda}_{20}^{280} = 22 \times 10^{-6} \\ \text{Oz (c)} \dots \bar{\lambda}_{20}^{280} = 54 \times 10^{-6} \end{array} \right\} \bar{\alpha}_{20}^{280} = 109 \times 10^{-6}.$$

La précision sur ces coefficients moyens est relativement faible.

On peut déjà noter l'anisotropie très forte des dilatations; l'un des coefficients a pratiquement une valeur double de celle des deux autres.

Il doit en être de même des augmentations relatives de longueur entre 0 et 550°C. Le calcul donne:

$$10^3 \frac{\Delta a}{a_0} = 20,5; \quad 10^3 \frac{\Delta b}{b_0} = 17; \quad 10^3 \frac{\Delta c}{c_0} = 41.$$

Ces valeurs correspondent à une augmentation relative de volume entre 0 et 550°C (compte non tenu des transformations):

$$\frac{\Delta v}{v_0} = 78 \times 10^{-3}.$$

Ce dernier résultat permet le calcul du coefficient de dilatation cubique moyen:

$$\bar{\alpha}_0^{550} = 140 \times 10^{-6}.$$

Le tableau récapitulatif ci-dessous compare les résultats obtenus par la dilatométrie et par l'étude aux rayons X.

Tableau (IV.F)

	$\overline{\alpha}_0^{250}$	$\overline{\alpha}_0^{550}$
Dilatométrie	$(III + 0,08 \theta)10^{-6}$	135×10^{-6}
Rayons X	$109 \times 10^{-6}(\text{moyen})$	140×10^{-6}

Les coefficients moyens pour la dilatométrie ont été obtenus en supposant les barreaux de poudre agglomérée isotropes par compensation. Il suffit donc, dans cette hypothèse, de multiplier par 3 le coefficient de dilatation linéaire du barreau.

On voit que les résultats des deux méthodes sont parfaitement cohérents, ce qui justifie l'hypothèse de l'isotropie de la poudre pour le calcul des coefficients de dilatation cubique. Les rayons X ont cependant l'avantage de mettre en évidence les dilatations dans les trois directions cristallographiques.

2°) L'accroissement des paramètres a, b, c, donne lieu aux remarques suivantes:

- a marque un arrêt d'accroissement entre 420 et 445°C.
- b présente le même phénomène deux fois: entre 350 et 370°C d'une part et entre 445 et 470° d'autre part.
- c subit un accroissement réduit entre 350 et 370°C. Au contraire, vers 450°C, cet accroissement devient plus rapide qu'aux autres températures (de l'ordre de 3 à 4‰).

3°) La température de 450°C est le terme ultime de la disparition de toute une série de raies. En particulier, on ne note plus la présence de raies $h00$ avec h pair.

D'autre part, si on calcule les variations avec la température du volume de la maille, on obtient les valeurs suivantes:

Tableau (IV,G)

Température en °C.	V en Å ³	ΔV pour un $\Delta \theta$		$\frac{\Delta V}{\Delta \theta}$
350	452,3	0,9	20°	0,045
370	453,2			
420	455,5	2,3	50°	0,046
445	457,2	1,7	25°	0,068
470	459,9	2,7	25°	0,108
510	462,3	2,4	40°	0,060

On voit que le taux d'accroissement du volume augmente beaucoup au passage par 450°C. Si l'on extrapole les résultats dans la région de 450°C, on est conduit à une variation isotherme du volume de l'ordre de 1‰, la précision sur ce résultat étant faible. On peut dire quand même que cette variation isotherme du volume est petite et qu'il est normal que l'étude dilatométrique ne l'ait pas mieux mise en évidence.

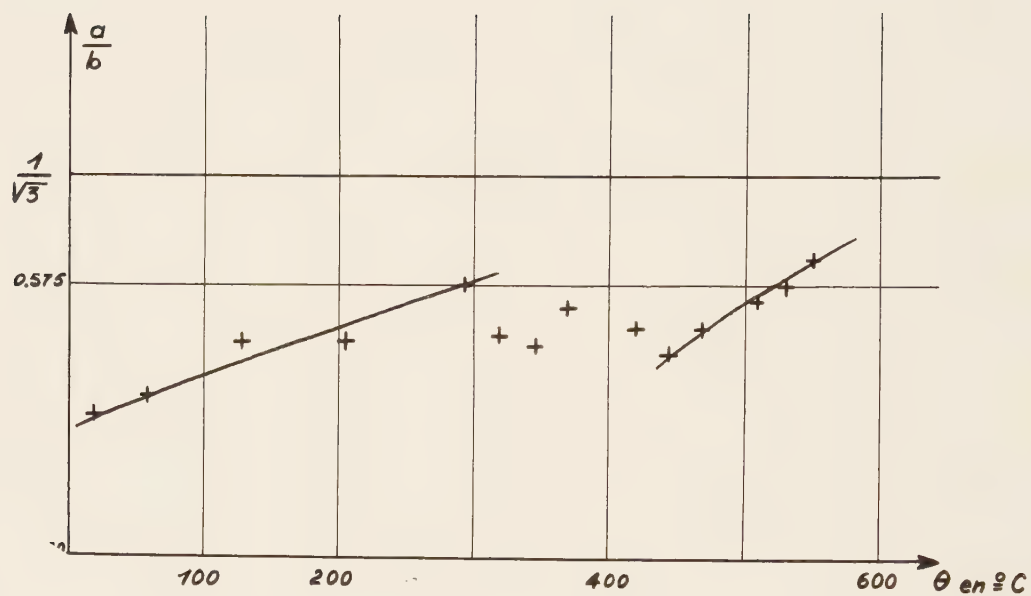


Fig. 14 bis

4°) La courbe (14 bis) reproduit le tableau (IV,C). Elle représente la variation du rapport des axes $\frac{a}{b}$ en fonction de la température.

Nous voyons que le graphique est composé de deux portions de courbe raccordées par une partie perturbée. Ces deux portions de courbes tendent toutes les deux vers la valeur $\frac{1}{\sqrt{3}}$. Cette valeur représente le rapport $\frac{a}{b}$ d'une maille hexagonale. Nous sommes donc très près de la symétrie hexagonale; à 550°C nous avons:

$$\frac{a}{b} = 0,5755 \quad \left(\frac{1}{\sqrt{3}} = 0,577 \right).$$

Il faut remarquer qu'à 320°C nous avons déjà:

$$\frac{a}{b} = 0,575.$$

Tout se passe comme si le cristal tendait vers la symétrie hexagonale jusque vers 300-350°C. A partir de cette température et jusque vers 450°C, le rapport $\frac{a}{b}$ diminue. Après 450°C le rapport $\frac{a}{b}$ croît de nouveau et tend vers la valeur $\frac{1}{\sqrt{3}}$ qu'il atteint à 586°C. Nous sommes donc, même à la température ordinaire, très près du rapport $\frac{a}{b}$ hexagonal.

5°) L'examen de la maille du sulfate de potassium (Cf. Figure 13) montre que, dans les plans (001) de cote $\frac{1}{4}$, les atomes de soufre, centres des tétraèdres SO_4 , forment une maille plane "rectangle centrée". Pour les autres atomes,

ce sont leurs projections qui simulent cette maille "rectangle centrée"; cette dernière condition est exprimée par l'absence des réflexions $h,k,0$ avec $h+k$ impair.

Supposons donc que la transition de 586°C s'effectue en conservant cette maille "rectangle centrée" avec, rigoureusement, $\frac{a}{b} = \frac{1}{\sqrt{3}}$.

Exprimons alors en coordonnées hexagonales les indices des raies de diffraction obtenues dans les diagrammes de la forme orthorhombique-pseudo-hexagonale. Les formules de transformation sont:

$$h'_{\text{hexa.}} = \frac{-h_{\text{ortho}} - k_{\text{ortho}}}{2}; \quad k'_{\text{hexa.}} = h_{\text{ortho.}}; \quad l'_{\text{hexa.}} = l_{\text{ortho.}}$$

Il faut noter, avant d'effectuer la transformation, que, par exemple, la raie 012 s'écrit $\bar{1}0\frac{1}{2}2$, c'est à dire 1014 . On voit donc que, dans le passage aux indices hexagonaux, certains plans réticulaires ont leur équidistance orthorhombique $d_{h,k,l}$ divisée par 2. Ces plans réticulaires sont ceux pour lesquels on a $h+k$ impair avec l quelconque.

Si nous effectuons la transformation, nous obtenons le tableau (IV,H).

Les deux premières colonnes représentent la liste des raies "orthorhombiques" obtenues à basse température et leurs intensités (voir tableau (IV,B)). La troisième colonne s'obtient à partir de la première en appliquant les

formules de transformation, c'est à dire en supposant le rapport $\frac{a}{b}$ rigoureusement égal à $\frac{1}{\sqrt{3}}$. La quatrième et la cinquième colonne donnent la liste des raies "hexagonales" obtenues à 600°C et leurs intensités.

Tableau (IV,H)

Orthorhombique		pseudo- hexagonal h',k',i',l' .	hexagonal $\theta > 586^\circ\text{C}$	
h,k,l	$100 \frac{I}{I_{\max}}$		h,k,i,l .	$100 \frac{I}{I_{\max}}$
-	-	-	$\bar{1} 0 1 0$	6
1 1 1	10	$\bar{1} 1 0 1$	$\bar{1} 1 0 1$	12
0 0 2	7	0 0 0 2	0 0 0 2	30
0 2 2	55	$\bar{1} 0 1 2$	$\bar{1} 0 1 2$	85
1 3 0	100	$\bar{2} 1 1 0$	$\bar{2} 1 1 0$	100
-	-	-	$\bar{2} 1 1 1$	6
0 4 0	10	$\bar{2} 0 2 0$	$\bar{2} 0 2 0$	18
2 2 1	10	$\bar{2} 2 0 1$	$\bar{2} 2 0 1$	9
2 2 2	40	$\bar{2} 2 0 2$	$\bar{2} 2 0 2$	30
0 0 4	10	0 0 0 4	0 0 0 4	7
0 2 4	10	$\bar{1} 0 1 4$	$\bar{1} 0 1 4$	4
2 4 2	8	$\bar{3} 2 1 2$	$\bar{3} 2 1 2$	12
0 6 0	5	$\bar{3} 0 3 0$	$\bar{3} 0 3 0$	15

On remarque immédiatement une analogie quasi complète entre la troisième et la quatrième colonne. La liste donnant les raies obtenues au-dessus de 586°C diffère seulement de la précédente par la présence de deux raies supplémentaires $\bar{1}010$ et $\bar{2}111$. Il est donc à peu près certain que le réseau orthorhombique à basse température devient hexagonal à partir de la température de transition de 586°C en conservant la maille rectangle centrée.

6°) Examinons les raies qui disparaissent ou qui apparaissent lorsqu'on élève la température.

Les raies qui disparaissent sont: 213, 025, 073 à 300° , 004, 053 à 350°C ; 054, 400 à 450°C .

Les raies qui apparaissent sont: 190 à 300°C ; 061 à 350°C ; 404 à 450°C .

La disparition des raies est liée (sauf pour 025, 004 et 400) à l'existence d'un indice hkl avec $h+k$ impair. Le passage de la maille plane pseudo-hexagonale à la maille hexagonale est donc annoncé.

Il faut remarquer aussi que les raies qui apparaissent 190 ($\bar{5}140$), 061 ($\bar{3}031$) et 404 ($\bar{2}4\bar{2}4$) sont des raies compatibles avec l'existence de cette maille rectangle centrée avec $\frac{a}{b} = \frac{1}{\sqrt{3}}$.

7°) Les diagrammes obtenus au diffractomètre sont des dia-

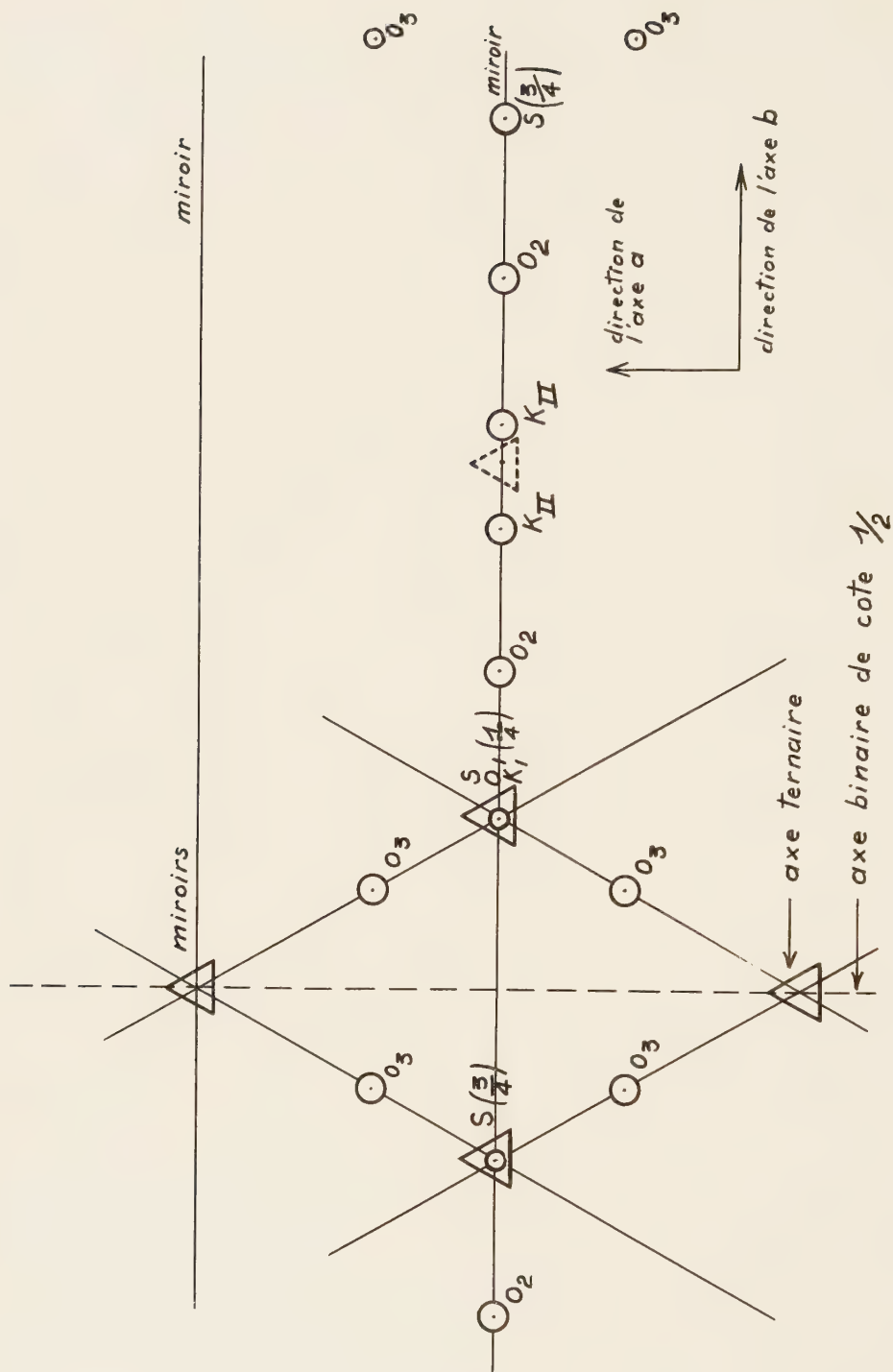


Fig. 13 bis

grammes de poudre. Ils ne donnent pas assez de déterminations quant à la disparition ou à l'apparition de raies consécutives à l'élévation de la température. Nous devons donc essayer d'imaginer un schéma possible pour expliquer les transformations du sulfate de potassium.

La transformation de 586°C étant paramorphique (Cf. chapitre VI, §4), elle devra respecter le plus possible l'arrangement orthorhombique.

Examinons la figure 13bis, qui représente la projection de la figure 13 sur un plan (001). Le rapport $\frac{a}{b}$ de la maille plane rectangle centrée devient rigoureusement égal à $\frac{1}{\sqrt{3}}$ à 586°C . On peut supposer, comme l'indique la figure, qu'il s'introduit, à cette température, des axes ternaires et des miroirs passant par ces axes. Cette hypothèse, si elle est exacte, entraîne les conséquences suivantes:

a) Ions SO_4

Les atomes de soufre, de cote $\frac{1}{4}$, doivent être entourés de la même façon par les atomes d'oxygène. Ceci revient à dire que le sommet du tétraèdre SO_4 qui se projette sur S doit être, soit toujours au-dessus de S, soit toujours au-dessous, l'entourage des atomes S de cote $\frac{3}{4}$ ayant la disposition symétrique de la précédente par rapport à un miroir (001). Or, cette condition n'est pas réalisée dans la maille orthorhombique (voir figure 13); les atomes O_1 ,

relatifs aux atomes de soufre de même cote, sont disposés, les uns au-dessus de S, les autres au-dessous. Il faut donc envisager un retournement des anions SO_4 . Un retournement complet, avec entraînement des atomes K_{I} , étant impossible sans destruction du monocristal, on ne peut concevoir qu'un retournement des anions seuls, autour d'axes passant par le centre des atomes de soufre.

b) Atomes K_{II}

Les atomes K_{II} , symétriques par rapport à un plan (100), doivent se placer sur un même axe ternaire Oz. Cet axe est dessiné en pointillé sur la figure 13bis; on voit qu'on peut admettre qu'il perce le plan(001) au point $\frac{1}{2}, \frac{1}{4}$.

8°) Si nous examinons le tableau (IV,H), nous remarquons une très nette diminution d'intensité de la raie 024 orthorhombique, qui devient la raie $\bar{1}014$ hexagonale. Les plans (024) orthorhombiques contiennent des atomes d'oxygène O_1 . Le retournement éventuel de l'anion SO_4 les priverait d'une partie des atomes O_1 , ce qui justifierait l'affaiblissement de la raie ($\bar{1}014$).

La raie 022 orthorhombique ($\bar{1}012$ hexagonale) devient au contraire plus intense après la transformation de 586°C . Les plans (022) orthorhombiques contiennent des atomes d'oxygène O_3 . Si le même retournement de l'anion SO_4 est

envisagé, une deuxième série d'atomes O_3 vient se placer dans les plans $(\bar{1}012)$, ce qui explique le renforcement de la raie $\bar{1}012$.

Enfin, la raie 040 orthorhombique ($\bar{2}020$ hexagonale) passe d'une intensité relative 10 à une intensité relative 18. Si les atomes K_{II} viennent se placer sur un même axe ternaire Oz , aux points $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z$ et $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z'$, ils se trouvent également dans un plan (040) ce qui est en accord avec l'accroissement d'intensité de la raie 040.

La plus forte variation d'intensité affecte la raie 002. Nous avons vu que les coefficients de dilatation sont très différents suivant les axes cristallographiques, la plus forte dilatation ayant lieu suivant Oz . Il est possible d'imaginer un déplacement relatif entre K_I, O_1 et S , les atomes conservant leurs coordonnées x dans les plans (100) orthorhombiques. La plus forte variation de coordonnées, parallèle à Oz , serait d'importance relative différente entre K_I et O_1 et K_{II} et O_1 . Elle devrait donc se manifester surtout dans les variations relatives des intensités des raies 0002 et 0004, ce qui est le cas.

Il n'est pas impossible de concevoir que le déplacement entre O_1 et K_I puisse amener la suppression des miroirs (001) avec glissement composé n et que ce déplacement se produise avec l'élévation de la température et dès $450^\circ C$.

Enfin, le déplacement éventuel des atomes K_{II} sur un même axe ternaire Oz peut expliquer l'apparition de la raie 190. En effet, les mêmes plans atomiques (très voisins de (190)) contiennent tous les atomes S, O_1, K_I . Entre ces plans, s'intercalent les plans contenant O_2 et les plans contenant K_{II} . Si on admet que les atomes K_{II} viennent sur un même axe Oz , ils se placent alors dans les plans S, O_1, K_I , ce qui est en accord avec l'apparition de la raie 190.

9°) Pour terminer, nous noterons que, si les hypothèses ci-dessus sont admises, elles impliquent le remplacement de la condition $h+k=2n$ (n entier), pour l'existence des réflexions $hk0$, par la condition $h+k=2n$, pour l'existence des réflexions hkl avec l quelconque. Ceci est la conséquence de l'existence du réseau $a b$ centré. Par suite, les miroirs orthorhombiques (010) avec glissement c ne sont plus nécessaires.

D'autre part, nous avons vu que le déplacement éventuel des atomes dans les plans (100) orthorhombiques peut amener la suppression des miroirs (001) avec glissement composé n .

En revanche, les déplacements plausibles envisagés maintiennent les miroirs ordinaires (100), qui deviennent les miroirs (11.0) hexagonaux, et introduisent des axes

binaires normaux à ces miroirs.

10°) Il est à peu près certain, et les chapitres suivants le confirmeront, que la transformation de 586°C a lieu presque exclusivement dans la direction Oz. Pour étayer cette dernière hypothèse, notons que la dilatation du sulfate de potassium en poudre nous avait indiqué une variation relative isotherme de la longueur du barreau de 23‰. Si nous examinons les longueurs de l'axe c, nous trouvons, aux environs de 586°C: c orthorhombique = 7,753 et c hexagonal = 7,90, soit une augmentation relative de longueur de l'ordre de 20‰.

IV-8. CONCLUSION.

Le diffractomètre, équipé de sa chambre à haute température, nous a permis de suivre la dilatation du cristal orthorhombique jusqu'à sa transformation en cristal hexagonal.

Les températures de 300 et 350°C se marquent par des disparitions de raies. La température de 450°C est le terme ultime de la disparition d'une série de raies. La transformation correspondante est accompagnée d'une très faible variation de volume.

La transformation de 586°C est surtout marquée par la très grande variation du paramètre c, qui est pratiquement

responsable à elle seule de la variation de volume accompagnant le changement de structure.

Nous avons exposé les hypothèses qu'on peut raisonnablement émettre pour expliquer les transformations du sulfate de potassium :

a) avec l'élévation de la température, déplacement des atomes dans des plans (010) pouvant amener, à 450°C, la suppression des miroirs avec glissement composé ;

b) à 586°C, retournement des anions SO_4 et déplacement des atomes K_{II} venant se placer sur un même axe ternaire Oz. Pour vérifier la validité de ces hypothèses, il serait nécessaire d'effectuer des diagrammes de cristal tournant et de se livrer à un examen systématique des intensités des taches de ces diagrammes.

Enfin, notons que la rotation complète des anions est impossible, pour des raisons géométriques. Il n'est possible d'envisager qu'une "rotation génée" autour d'axes [010]. Nous verrons plus loin que cette hypothèse est étayée par d'autres résultats.

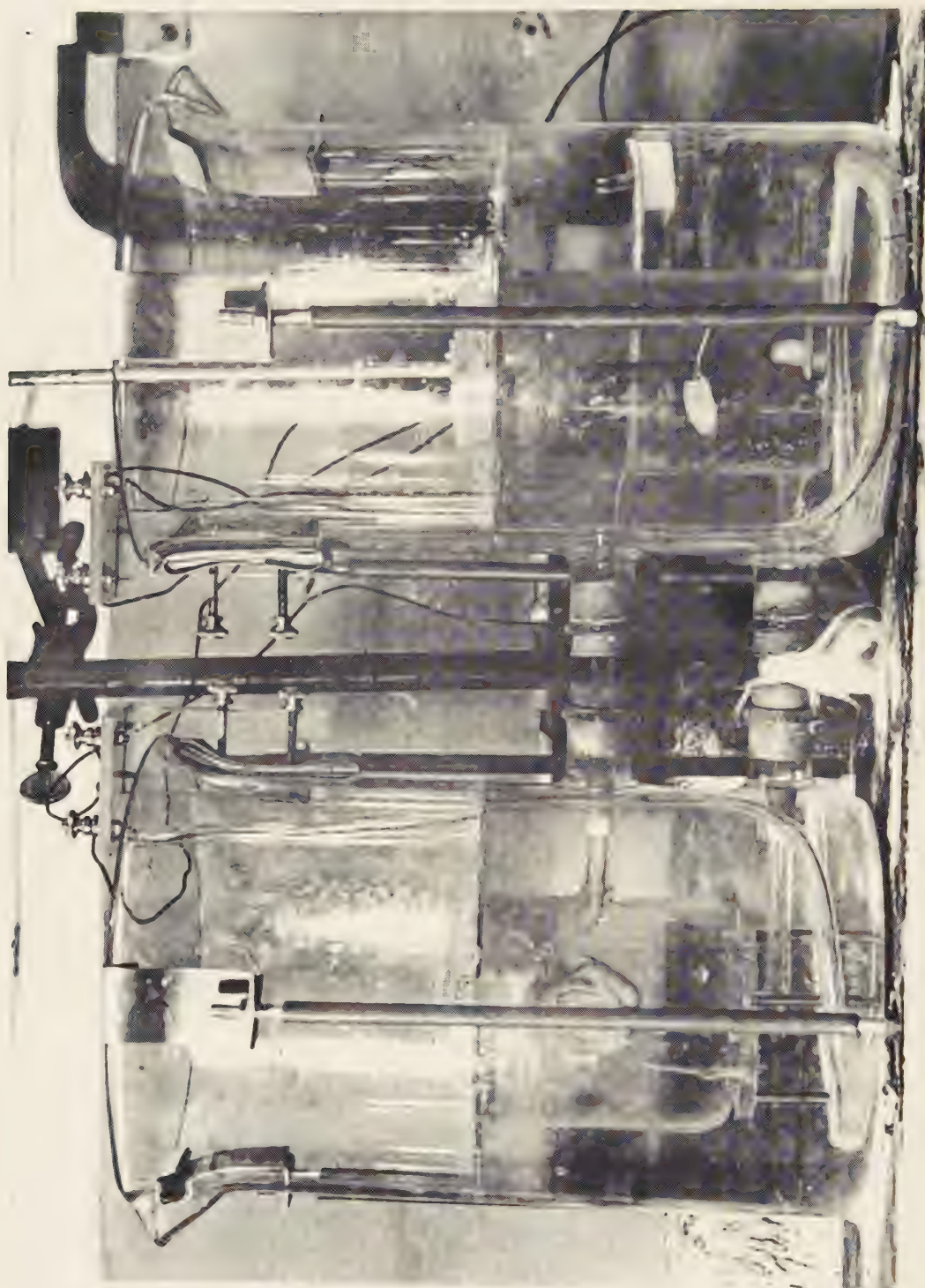


Fig. 15

CHAPITRE V

PREPARATION D'UN MONOCRISTAL DE SULFATE DE POTASSIUM.

L'étude aux rayons X nous a montré la très forte anisotropie de la dilatation du sulfate de potassium suivant les trois axes. C'est ce fait qui, pour préciser les phénomènes, nous a conduit à essayer d'obtenir un monocrystal de sulfate de potassium.

V-1. OBTENTION D'UN CRISTAL UNIQUE.

1°) VOIE HUMIDE.

Le sulfate de potassium cristallisant anhydre, la première méthode utilisée a été une méthode par voie humide.

Le procédé le plus simple (évaporation lente de solutions saturées en sulfate) donne naissance à une multitude de petits cristaux inutilisables pour la dilatométrie. J'ai donc été amené à employer une méthode voisine de celle de Valeton (23), (24). L'appareil est reproduit sur la figure 15.

Deux récipients de 0,5 litre environ communiquent entre eux par deux tubulures en verre. Ils sont plongés dans deux bains-marie. Ces bains-marie sont chauffés par deux résistances mises en série, la valeur d'une résistance

étant un peu plus faible que celle de l'autre. Cette inégalité dans les valeurs des résistances se traduit, à l'équilibre thermique, par un léger écart de température entre les deux récipients (de l'ordre de 1 à 2°C). La température moyenne de l'ensemble est de l'ordre de 45°C.

On remplit le récipient le plus chaud d'une solution de sulfate de potassium saturée à cette température. On maintient la saturation en immergeant dans ce vase un sachet contenant du sulfate. La solution, saturée dans ce premier récipient, est sursaturée dans le deuxième. On dispose dans ce dernier une germe cristallin qu'on prélève parmi les petits cristaux obtenus par évaporation lente de solutions saturées. On réalise entre les deux vases une circulation forcée grâce à une hélice entraînée par un moteur.

Il faut maintenir rigoureusement constante les températures. L'alimentation électrique des résistances est stabilisée et l'ensemble soigneusement calorifugé.

Cette méthode donne des cristaux aussi volumineux qu'on le désire, mais qui se sont révélés inutilisables pour notre étude dilatométrique. En effet, entre 300 et 310°C, on assiste à un "éclatement" des cristaux. Il est probable qu'on obtient un monocristal contenant de l'eau d'interposition dont la tension de vapeur, voisine de 100 kg/cm^2 à 300-310°, désagrège le cristal.

2°) VOIE SECHE.

J'ai donc été amené à préparer un cristal unique par voie sèche, c'est à dire fusion et refroidissement lent (25).

Le principe de la méthode est simple: il s'agit de créer dans le corps fondu un léger gradient de température près d'une extrémité du récipient qui le contient. En refroidissant très lentement, les premiers germes apparaissent dans la partie la plus refroidie et la cristallisation commence à partir de ces germes. En général, les vitesses de cristallisation sont différentes suivant les trois directions cristallographiques et un germe, mieux disposé, se développe plus rapidement que les autres. On peut ainsi obtenir un cristal unique et assez volumineux, mais qui, naturellement, épouse la forme du récipient qui contenait le solide en fusion.

Nous avons effectué la cristallisation dans des tubes de silice de 8 mm de diamètre et de 7 à 8 cm de longueur. Ces tubes étaient portés par une tige verticale en acier creusée à son extrémité supérieure d'un trou vertical dans lequel s'encastrait le récipient de silice. L'extrémité de la tige portant le creuset de silice était placée dans un four également vertical.

Les premières expériences ont eu lieu en utilisant un four comportant plusieurs enroulements de façon à créer un gradient de température. Cette méthode n'a pas donné de bons résultats, les différences de température étant trop grandes.

La méthode la plus satisfaisante (et la plus simple) a consisté à refroidir énergiquement l'extrémité inférieure de la tige, ce qui a suffi pour créer un gradient de température convenable à l'extrémité supérieure de cette même tige, c'est à dire dans le fond du tube de silice contenant K_2SO_4 fondu.

Le paramètre le plus important de la cristallisation est la vitesse de refroidissement du four. Il nous a fallu de nombreux essais pour déterminer la vitesse optimum, qui, pour le sulfate de potassium, est de l'ordre de 8° à 1'heure entre 1100 et $1000^\circ C$.

V-2. TAILLE ET VERIFICATION DU CRISTAL.

La taille du cristal unique, en barreaux parallèle aux axes cristallographiques, a été facilitée par le fait que les plans de clivage sont perpendiculaires à Oz (26) et que Oz est bissectrice de l'angle aigu des axes optiques (27).



Fig. 16

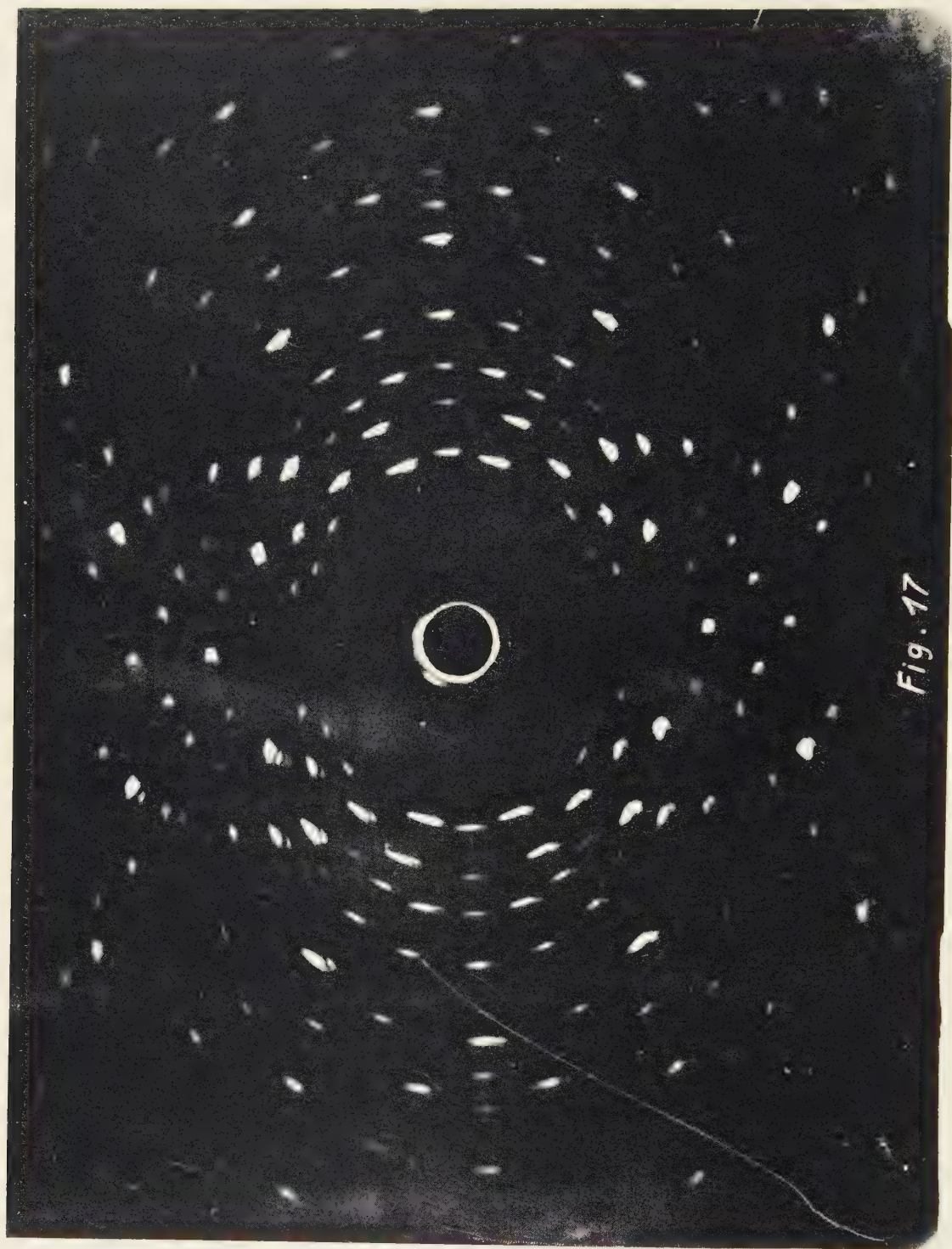


Fig. 17

Les cristaux obtenus ont été taillés à l'aide d'une scie très fine. On les a rectifiés avec une toile émeri fine et enfin on les a polis avec une peau de chamois légèrement humide. Nous avons obtenu ainsi des lames parfaitement transparentes.

Nous avons examiné le cristal taillé en lumière convergente (Fig. 16). On retrouve la figure d'interférence connue (lemniscate) sans aucune distorsion. Un calcul très simple nous a permis de vérifier sur une lame taillée perpendiculairement à Oz la valeur classique de la biréfringence. L'épaisseur de la lame était de 1,73 mm, l'ordre d'interférence au centre de 3,5. Nous avons opéré en lumière jaune du sodium ($\lambda = 0,589 \mu$). On trouve:

$$n_{\alpha} - n_{\beta} = 11,95 \times 10^{-4},$$

en excellent accord avec les données de la littérature ($n_{\alpha} - n_{\beta} = 12 \times 10^{-4}$).

D'autre part, nous avons réalisé quelques diagrammes de Laue avec les cristaux ainsi préparés. Un de ces diagrammes est reproduit sur la figure 17.

On remarque immédiatement que les taches du diagramme sont nettement définies. En particulier, il n'existe pas d'astérisme continu, ce qui marquerait un gauchissement des plans réticulaires, ni d'astérisme discontinu, ce qui marquerait une polygonisation du cristal. Il semble donc que la méthode de cristallisation par fusion et refroidis-

sement lent donne des cristaux sans défauts appréciables.

Nous avons établi la projection gnomonique des diagrammes de Laue, ce qui nous a conduit à une valeur de $a : b : c$ à 18° : $0,572 : 1 : 0,741$.

J'ai d'ailleurs essayé de vérifier ce rapport d'axes à différentes températures. Les résultats ont été les suivants:

Température en degré C	$a:b:c$ Laue	$a:b:c$ Diffractomètre.
18	$0,572:1:0,741$	$0,573:1:0,741$
60	$0,573:1:0,743$	$0,573:1:0,742$
120	$0,574:1:0,743$	$0,574:1:0,7438(\text{à } 130^\circ)$
170	$0,575:1:0,743$	-
270	$0,575:1:0,744$	$0,574:1:0,7453(\text{à } 250^\circ)$
310	$0,573:1:0,745$	$0,574:1:0,7472(\text{à } 320^\circ)$

L'accord est donc satisfaisant entre les deux méthodes. Mais la précision obtenue à partir des diagrammes de Laue est médiocre et, à partir de 250° - 300° , il est très difficile d'obtenir une température stable.

Aussi, avons nous abandonné cette série de mesures qui faisait double emploi avec celles fournies par le diffractomètre, sans rien apporter de nouveau.

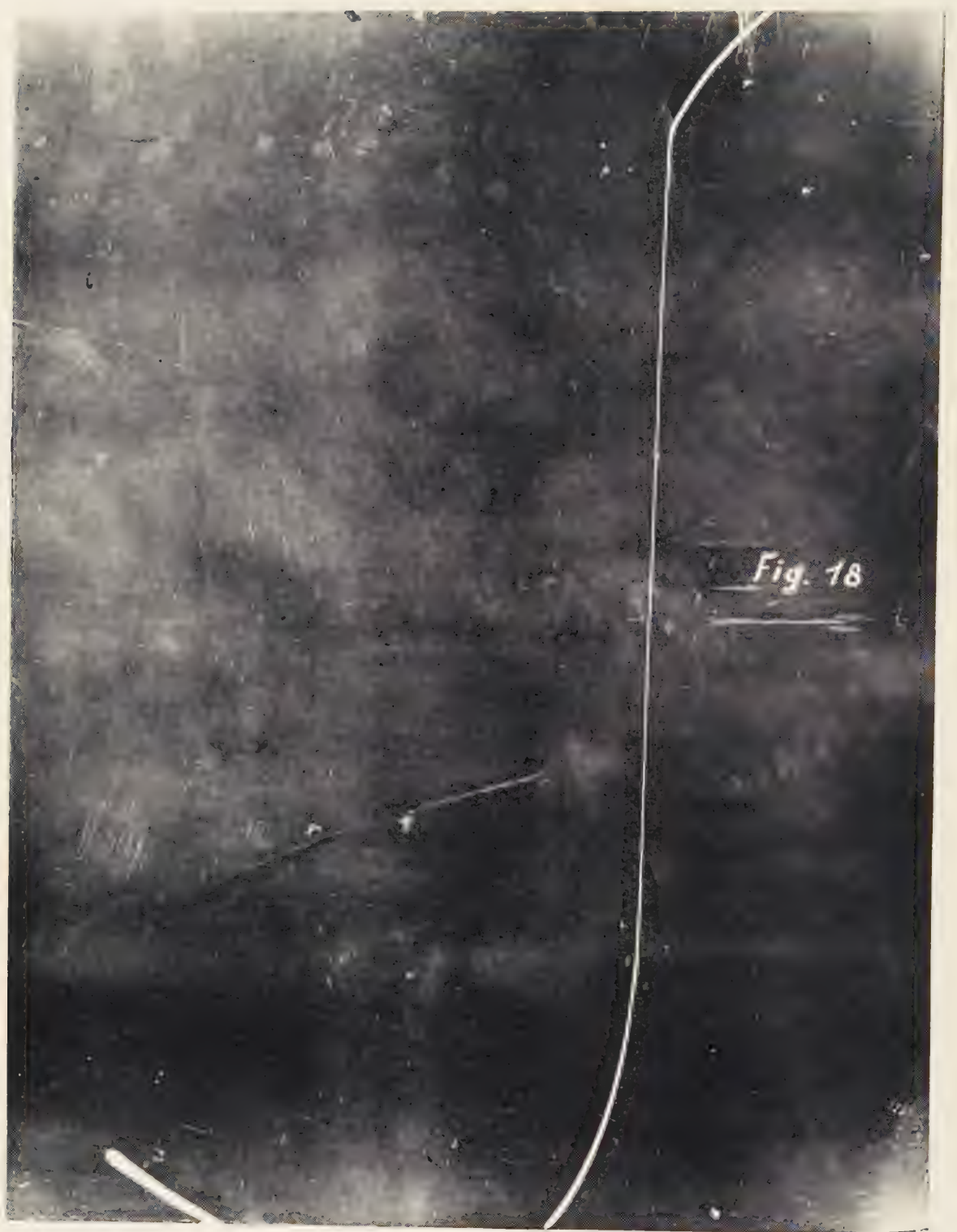
A dark, grainy photograph of a curved object, possibly a pipe or tube, with the text "Fig. 18" written on it. The object is curved from the top right towards the bottom left. The background is dark and textured. The text "Fig. 18" is written in a light, possibly white, font on the right side of the object.

Fig. 18

CHAPITRE VI

DILATOMETRIE D'UN MONOCRISTAL DE SULFATE DE POTASSIUM.

Nous avons employé le même appareillage (dilatomètre de Chévenard) pour réaliser les dilatométries d'un monocrystal de sulfate de potassium suivant les trois directions cristallographiques.

VI-1. DILATOMETRIE SUIVANT UNE DIRECTION PARALLELE A Oz.

J'ai réalisé une dizaine d'enregistrements suivant cette direction. L'enregistrement type, représenté sur la figure 18, montre une courbe ayant même allure que celle donnée par le sulfate de potassium en poudre. Le départ de la courbe vers le bas provient du fait que les échantillons n'ont pas même longueur et, qu'au moins aux basses températures, la dilatation du pyros l'emporte sur celle du sulfate. La courbe dilatométrique obtenue avec des échantillons de longueur convenable est pratiquement identique à la courbe obtenue avec les échantillons pulvérulents; on retrouve, en particulier, les trois accidents de 300, 350, 450°C.

Le calcul de la variation isotherme de longueur, à 586°C a donné les résultats suivants:

Tableau (VI,A)

Plaque N°	Chauffage C ou re- froidisse- ment R.	Longueur de l'échan- tillon en mm	Température de trans- formation en °C	$10^3 \frac{\Delta z}{z}$	Remarques
[51 U	C rapide	38,4	588	-	] inutilisa- ble, hors limites.
[52 U	R rapide	38,4	582	-	
[53 U	C lent	12,8	586	23,9	] à la limi- te d'enre- gistrement
[54 U	R lent	12,8	584	23,8	
55 U	C lent	12,8	587	23,4	
56 U	C rapide	10,2	590	24,0	
[57 U	C lent	10,2	588	24,1	
[58 U	R lent	10,2	585	23,7	
59 U	C lent	10,2	586	23,5	
60 U	C rapide	10,2	589	23,9	

L'examen du tableau (VI,A) montre que:

a) Il existe toujours une légère hystérésis du phénomène. Il faut comparer à ce sujet, les enregistrements tels que 51 U et 52 U réunis par une accolade.

b) La moyenne de toutes les mesures permet d'écrire, pour la variation isotherme de longueur, à 586°C et pour la direction Oz:

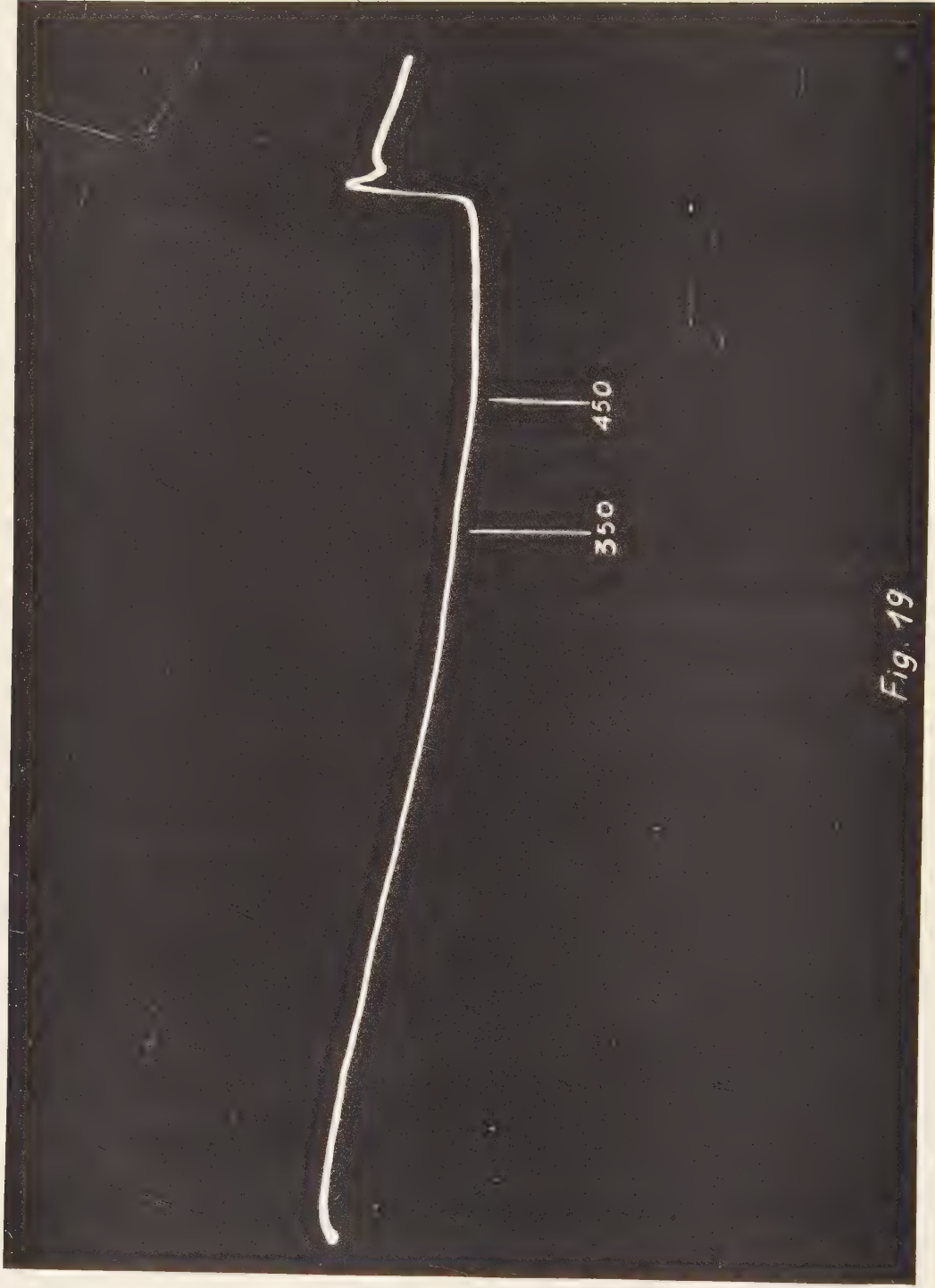


Fig. 19

$$10^3 \frac{\Delta z}{z} = 23,8 \pm 0,2.$$

(je rappelle que la poudre avait donné $10^3 \frac{\Delta a}{a} = 23 \pm 1$).

Le dépouillement complet des enregistrements photographiques conduit aux résultats suivants:

1°) Entre 0 et 250-270°C environ, le coefficient de dilatation linéaire λ_z est de la forme:

$$10^6 \lambda_z = 38,6 + 0,051 \theta \quad (0 < \theta < 270^\circ).$$

Cette équation donne, pour $\theta = 270^\circ$, $\lambda_z = 53 \times 10^{-6}$.

2°) Entre 0 et 480°C, la dilatation totale relative a pour valeur (en faisant abstraction des trois premières transformations):

$$10^3 \frac{\Delta l}{l_0} = 52 \pm 2.$$

Cette valeur correspond à un coefficient de dilatation moyen entre 0 et 580°C de:

$$\bar{\lambda}_0^{580} = (90 \pm 4) 10^{-6}.$$

VI-2. DILATOMETRIE SUIVANT UNE DIRECTION PARALLELE A Oy.

Dans cette direction un dizaine d'enregistrements ont été effectués.

L'enregistrement type représenté sur la figure 19 est tout à fait différent de ceux obtenus jusqu'à présent.

L'accident de 300° n'existe pas sur cette plaque. Seuls subsistent les accidents de 350° et de 450°C. Il faut remarquer, de plus, que l'accident de 450° se montre ici sous un aspect totalement différent de celui qui était le sien dans la direction Oz et pour la poudre agglomérée. Nous sommes simplement en présence d'un changement de pente et non plus d'un "décrochage" entre deux portions de la courbe dilatométrique.

L'accident de 586°C consiste également en une augmentation quasi isotherme de longueur de l'éprouvette (droite presque verticale), mais beaucoup moins grande que pour la direction Oz, bien qu'ici l'échantillon soit plus long que dans les expériences précédentes (17,4 au lieu de 10,2mm).

La transformation de 586°C est marquée par les variations isothermes de longueur notées dans le tableau (VI,B).

La moyenne des résultats de ce tableau permet d'écrire: variation isotherme de longueur:

$$10^3 \frac{\Delta y}{y} = 1,16 \pm 0,06.$$

Cette variation est environ 20 fois moins élevée que celle obtenue dans la direction Oz.

L'examen de la figure 19 montre que, immédiatement après cette augmentation isotherme de longueur, s'amorce une diminution de longueur. Cette diminution est plus faible et représente environ, en valeur absolue, le quart de

l'augmentation isotherme de longueur. De plus, elle s'étend sur une dizaine de degrés. C'est la première fois. à notre connaissance, qu'on note l'existence d'un tel phénomène.

Tableau (VI,B)

Plaque N°	Chauffage C ou refroidis- sment R.	Longueur de l'échan- tillon en mm	Température de la trans- formation en °C	$10^3 \frac{\Delta y}{y}$
43 U	C rapide	20,3	582	1,15
[44 U	C lent	20,3	586	1,10
[45 U	R lent	20,3	585	1,22
46 U	C lent	20,3	590	1,27
47 U	R rapide	20,3	583	1,21
61 U	C lent	17,4	588	1,14
62 U	R rapide	17,4	582	1,09
[63 U	C lent	17,4	587	1,08
[64 U	R lent	17,4	586	1,15

Le dépouillement complet des plaques nous a permis de calculer la valeur du coefficient de dilatation linéaire entre 0 et 270°C :

$$10^6 \lambda_y = 34,5 + 0,016 \theta \quad (0 < \theta < 270^\circ\text{C}).$$

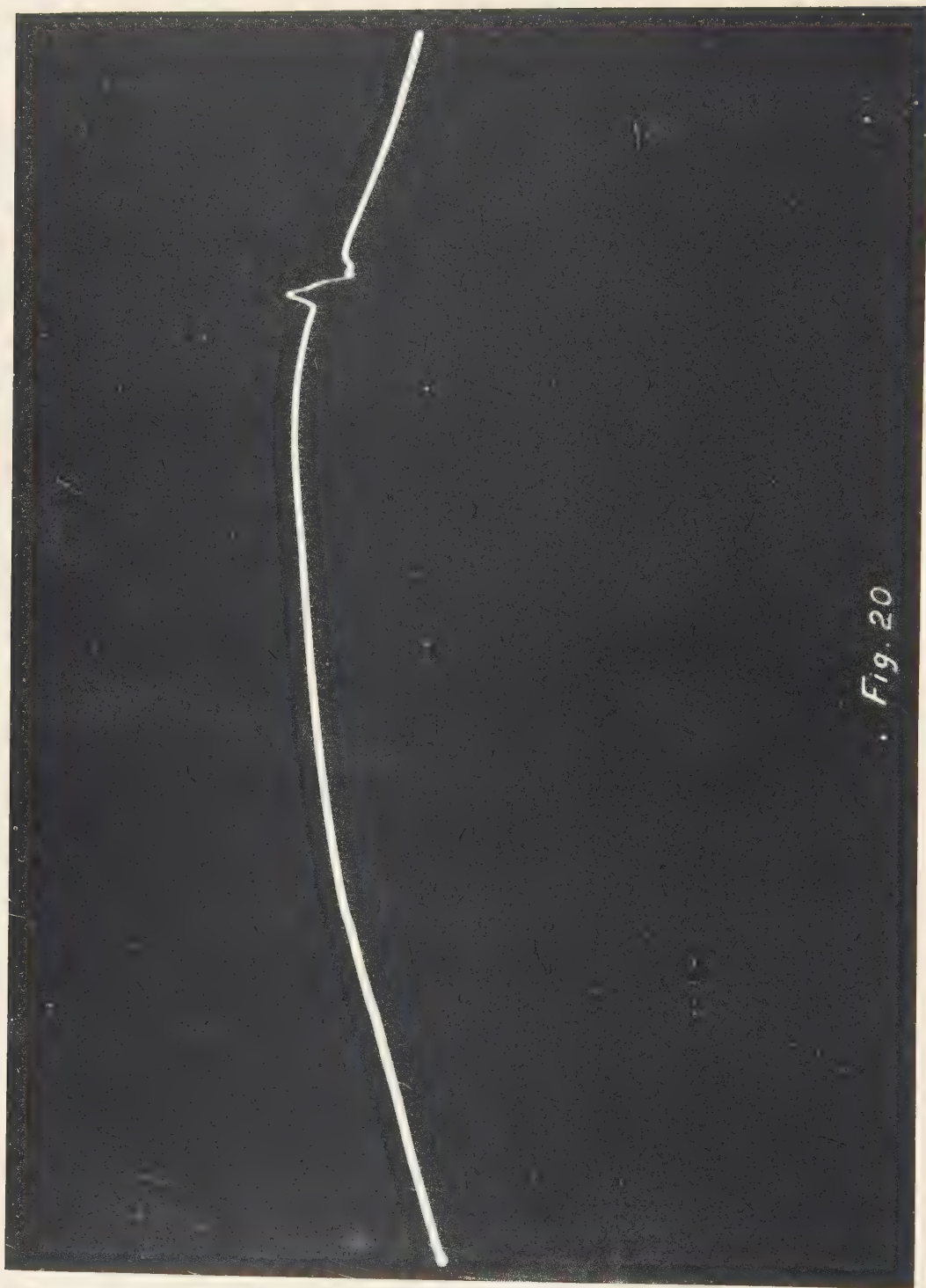


Fig. 20

L'augmentation de λ_y est donc beaucoup moins rapide que celle de λ_z et conduit à $\lambda_y^{270} = 38,8 \times 10^{-6}$ pour la température de 270°C.

Enfin, la dilatation totale relative entre 0 et 580° a pour valeur:

$$10^3 \frac{\Delta l}{l_0} = 23 \pm 1.$$

Ce résultat conduit à un coefficient moyen de dilatation linéaire entre 0 et 580°:

$$\bar{\lambda}_0^{580} = (40 \pm 2) 10^{-6}.$$

VI-3. DILATOMETRIE SUIVANT UNE DIRECTION PARALLELE A Ox.

Nous avons réalisé dans cette direction une dizaine d'enregistrements, dont un est reproduit sur la figure 20.

Nous avons ici un type de courbe dilatométrique encore différent des deux autres déjà obtenus. Sur cette courbe, il n'y a pratiquement plus trace des accidents de 300, 350 et 450°C.

La transformation de 586°C existe toujours, mais présente ici des caractères très particuliers:

a) la variation isotherme de longueur est négative. C'est un fait assez rare qui mérite d'être signalé.

b) cette diminution est très petite. La longueur de l'échantillon est ici de 20,3mm contre 17,4mm pour la direction Oy et 10,2 mm pour la direction Oz.

c) cette variation se produit sur un intervalle de température non négligeable: de 6 à 8°. Il est certain qu'on n'observe que très rarement la forme théorique de la courbe de dilatation, c'est à dire que la variation de volume n'apparaît jamais comme rigoureusement isotherme. Mais l'écart de température sur lequel elle se produit est toujours très faible. Ici l'écart est relativement grand, et on peut dire qu'on est en présence d'une transformation du premier ordre que nous qualifierons de "limite".

d) les transformations du premier ordre sont très souvent "annoncées" par une variation de plus en plus grande du volume au voisinage de la température de transformation et qui se produit dans le même sens que la discontinuité isotherme. Ici, la transformation est bien annoncée, mais dans le mauvais sens. En effet, la courbe, aux environs de 575-580°C, semble devoir amorcer une augmentation de longueur, puis brutalement une diminution s'inscrit sur la plaque photographique, le même phénomène se reproduisant immédiatement après la transformation.

Les enregistrements photographiques ont conduit aux résultats du tableau (VI, G).

Ces résultats permettent le calcul de la variation quasi isotherme de longueur:

$$10^3 \frac{\Delta x}{x} = - 0,67 \pm 0,03.$$

Tableau (VI,C)

Plaque N°	Chauffage C ou refroidis- sment R.	Longueur de l'échan- tillon en mm	Température de la trans- formation en °C	$10^3 \frac{\Delta x}{x}$
33 U	C rapide	20,3	582	-0,63
34 U	C lent	id	584	-0,68
35 U	C lent	id	587	-0,69
36 U	R lent	id	585	-0,65
37 U	C lent	id	588	-0,64
38 U	R rapide	id	585	-0,72
39 U	C rapide	id	585	-0,71
40 U	C lent	id	590	-0,70
65 U	C lent	id	590	-0,64
66 U	R lent	id	588	-0,63

Le dépouillement complet des enregistrements photographiques permet de calculer:

a) le coefficient de dilatation linéaire entre 0 et 270°C:

$$10^6 \lambda_x = 36,4 + 0,015 \theta \quad (0 < \theta < 270^\circ).$$

b) la dilatation totale entre 0 et 580°:

$$10^3 \frac{\Delta l}{l_0} = 23 \pm 1.$$

Ce dernier résultat conduit à un coefficient de dilatation moyen:

$$\overline{\lambda}_0^{580} = (40 \pm 2) 10^{-6}.$$

Ce coefficient est identique au coefficient correspondant de la direction Oy.

VI-4. COMPARAISON DES RESULTATS ET CONCLUSION.

1°) Les variations isothermes de longueur suivant les trois axes cristallographiques permettent le calcul de la variation isotherme de volume:

$$10^3 \frac{\Delta v}{v} = 24,3 \pm 0,3.$$

On peut également calculer le coefficient de dilatation cubique entre 0 et 270°C:

$$10^6 \alpha = 109,5 + 0,082 \theta \quad (0 < \theta < 270^\circ).$$

Enfin, le coefficient moyen de dilatation cubique entre 0 et 580°C (sans tenir compte des trois premières transformations) a pour valeur:

$$10^6 \overline{\alpha}_0^{580} = 170 \pm 8.$$

2°) Le tableau récapitulatif ci-dessous donne les différents coefficients de dilatation mesurés par trois méthodes:

Tableau (VI,D)

		Monocristal	Rayons X	Poudre
1	$10^6 \lambda_x$ $0x (0 < \theta < 270^\circ)$	$36,4 \pm 0,015 \theta$ (40,4 à 270°)	33 (λ moyen)	—
2	$10^6 \lambda_y$ $0y (0 < \theta < 270^\circ)$	$34,5 \pm 0,016 \theta$ (38,8 à 270°)	22 (λ moyen)	—
3	$10^6 \lambda_z$ $0z (0 < \theta < 270^\circ)$	$38,6 \pm 0,051 \theta$ (53 à 270°)	54 (λ moyen)	—
4	$10^6 \alpha$ ($0 < \theta < 270^\circ$)	$109,5 \pm 0,082 \theta$	109 (α moyen)	$111 \pm 0,08 \theta$
5	$10^6 \bar{\lambda}_o^{580}$ $0x$	40 ± 2	37	—
6	$10^6 \bar{\lambda}_o^{580}$ $0y$	40 ± 2	31	—
7	$10^6 \bar{\lambda}_o^{580}$ $0z$	90 ± 4	80	—
8	$10^6 \bar{\alpha}_o^{580}$	170 ± 8	150	135 ± 6

Nous pouvons faire, au sujet des résultats du tableau (VI,D) les remarques suivantes:

a) Les valeurs de la colonne "poudre" ont été obtenues en multipliant par trois les valeurs obtenues pour les dilations linéaires du barreau formé de microcristaux agglomérés par compression. Ceci revient à dire que nous avons considéré ces barreaux comme isotropes par compensation.

b) Les valeurs de la colonne "Rayons X" ne sont pas suivies de leurs erreurs absolues. En effet, bien que la précision sur la détermination des paramètres a,b,c soit excellente (de l'ordre de 1‰), cette précision devient mauvaise quand on effectue les différences entre des longueurs variant peu. C'est ainsi, par exemple, qu'à 0°C nous avons:

$$a = 5,773 \pm 0,005.$$

A 250°C, cette grandeur devient:

$$a = 5,806 \pm 0,005.$$

La variation du paramètre a entre 0 et 250°C est:

$$\Delta a = 0,03 \pm 0,01.$$

La précision devient donc très mauvaise. Elle s'améliore lorsque l'écart de température augmente, car Δa augmente, alors que l'erreur absolue reste constante. Ainsi, à 550°C, nous avons $a = 5,887$. Entre 0 et 550°C, la variation de a est donc de:

$$\Delta a = 0,12 \pm 0,01.$$

Mais, même dans ce cas, la précision reste médiocre.

c) Comparons les valeurs des coefficients de dilatation linéaire (ligne 1,2,3). L'accord n'est pas excellent entre les valeurs de ces coefficients déterminées par dilatométrie du monocristal et par les rayons X. Nous avons seulement des valeurs du même ordre de grandeur.

d) Comparons les valeurs du coefficient de dilatation cubique entre 0 et 270°C (ligne 4).

L'accord entre les trois méthodes est remarquable. Nous serions donc tentés de conclure, en ne considérant que ces résultats, à l'isotropie de la poudre.

A ce sujet, il faut noter , qu'entre 0 et 270°C, le coefficients de dilatation linéaire sont du même ordre de grandeur; à 270°C on a:

$$10^6 \lambda_x = 40, \quad 10^6 \lambda_y = 39, \quad 10^6 \lambda_z = 53 \quad (\text{Cf. lignes 1,2,3}).$$

Au point de vue dilatation, le sulfate de potassium se conduit donc à peu près comme un cristal cubique et, par suite, le barreau, formé de microcristaux agglomérés, peut être considéré comme isotrope par compensation.

e) La comparaison des résultats des lignes 5,6,7, montre que l'accord entre les valeurs des coefficients moyens de dilatation linéaire entre 0 et 580°C déterminées par dilatométrie du monocristal et par les rayons X est

satisfaisant.

f) En ce qui concerne les coefficients moyens de dilatation cubique (ligne 8), on note un écart assez net entre les valeurs obtenues par dilatométrie de la poudre (135 ± 6) et celles obtenues par dilatométrie du monocristal (170 ± 8).

Il faut noter que les valeurs des coefficients moyens de dilatation linéaire sont assez éloignées les unes des autres; un de ces coefficients (λ_z) a une valeur double de celle des deux autres: 90×10^{-6} au lieu de 40×10^{-6} . Il est donc difficile, dans ce cas, de conclure à l'isotropie par compensation de la poudre agglomérée.

3°) Rappelons que la variation isotherme de longueur pour la poudre et à 586°C était d'environ 23% . Si la même hypothèse d'isotropie du barreau est conservée, on doit en conclure à une variation de volume de 70% environ. Or, la seule variation suivant l'axe cristallographique Oz avait donné un accroissement relatif $10^3 \frac{\Delta c}{c} = 20$.

L'étude du monocristal nous permet d'écrire :

$$10^3 \frac{\Delta x}{x} = -0,67 \pm 0,03; \quad 10^3 \frac{\Delta y}{y} = 1,16 \pm 0,06; \quad 10^3 \frac{\Delta z}{z} = 23,8 \pm 0,2.$$

Ces résultats conduisent à une variation isotherme de volume :

$$10^3 \frac{\Delta V}{V} = 24,3 \pm 0,3 .$$

On peut dire : d'une part, que la variation suivant la direction Oz est à peu près seule responsable de l'augmentation de volume; d'autre part, qu'il est impossible de considérer le barreau comme isotrope, car on donne alors un résultat trois fois trop grand (dans le cas de K_2SO_4).

Il est remarquable de constater que, malgré la notable discontinuité de volume, la transformation est paramorphique: on a pu, en effet, faire traverser par un monocristal une quarantaine de fois la température de $586^\circ C$ dans les deux sens sans qu'il cesse d'être transparent et sans qu'il se brise. On peut expliquer ce phénomène en notant que cette variation de volume a lieu pratiquement dans une seule direction, ce qui permet d'envisager une légère modification de structure qu'accompagne une grosse discontinuité volumique.

4°) Enfin, il faut remarquer que les transformations de 300 , 350 et $450^\circ C$ n'apparaissent pratiquement pas pour la direction Ox. On doit donc en conclure qu'elles se produisent dans les plans yOx (cf. chap. IV: Rayons X, §7, p. 91).

5°) On peut dire, en conclusion, que l'étude dilatométrique d'un cristal ne doit absolument pas se borner à celle d'une poudre microcristalline. Il est nécessaire, autant que possible, d'effectuer cette étude sur un monocristal et suivant les trois directions cristallographiques.

Il est vraisemblable que de nombreux résultats donnés pour d'autres composés, étudiés sous forme pulvérulente, devront être révisés à la lumière de ces conclusions.

CHAPITRE VII

CONDUCTIVITE D'UN MONOCRISTAL DE SULFATE DE POTASSIUM.

Etant donné la très grande anisotropie des phénomènes révélée par l'étude aux rayons X et la dilatométrie, il m'a semblé intéressant de voir si la conductivité d'un monocristal de sulfate de potassium présentait les mêmes aspects.

Les échantillons déjà taillés pour l'étude dilatométrique ont été utilisés. Nous avons également utilisé l'appareil déjà employé pour l'étude des poudres (Cf. chapitre III, figure 11). Le tube de silice qui contenait la poudre a été supprimé, le cristal étant simplement serré entre les deux électrodes. Le couple thermoélectrique a été placé dans le voisinage immédiat du monocristal. La même différence de potentiel alternative (24 Volts, 80 Hertz) a été appliquée aux électrodes.

VII-1. ETUDES PRELIMINAIRES.

Les mêmes études préliminaires que sur la poudre ont été effectuées sur le cristal unique (Cf. chapitre III, §2). On a constaté que :

a) la résistance de l'échantillon ne subit aucune modification après chauffage préalable, quelle que soit la durée de ce chauffage;

b) la pression des électrodes, au moins dans les limites 0-500 kg/cm², n'a aucune influence sur la valeur de la résistance;

c) le passé thermique de l'échantillon n'affecte en rien ses propriétés conductrices.

d) aucune variation, due à l'absence ou à la présence au-dessus de l'échantillon d'une atmosphère gazeuse quelconque (air, oxygène, azote), ne se manifeste dans nos expériences.

VII-2. RESULTATS.

Pour chaque direction cristallographique, nous avons effectué une vingtaine de mesures. Nous avons obtenu les résultats suivants, dans lesquels σ_0 et A sont des valeurs de la conductivité limite et de l'énergie d'activation avant la transformation, σ_0' et A' les mêmes grandeurs après la transformation.

Tableau (VII,A)

Direction Ox	Mesure N°	Temp. de transforma- tion en °C	σ_0 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	A eV	σ'_0 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	A' eV
300°C	6	298	3,55	0,86	7,1	0,90
	7	302	3,62	0,89	6,9	0,90
	8	304	3,65	0,88	7,0	0,92
	9	297	3,60	0,88	7,0	0,91
	10	300	3,60	0,89	7,1	0,91
350°C	12	348			15,1	0,94
	13	350			15,2	0,96
	14	352	7,0	0,91	15,0	0,95
	15	350			14,9	0,95
450°C	20	447			20,5	0,98
	21	449	15,0	0,95	20,0	0,96
	22	450			19,8	0,97
	23	448			19,8	0,98
586°C	30	585			21,6	0,97
	31	588			22,4	0,99
	32	590	20,0	0,97	22,0	0,96

Direction Ox	Mesure N°	Temp. de transfor- mation.	σ_0 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	A eV	σ'_0 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	A' eV
586°C	33	584			22,0	0,96
	34	586			21,8	0,97
	35	586			22,2	0,98

Tableau (VII,B)

Direction Oy	Mesure N°	Temp. de transfor- mation.	σ_0 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	A eV	σ'_0 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	A' eV
300°C	52	297	2,1	0,87	6,45	0,90
	53	296	2,05	0,85	6,35	0,95
	54	300	1,95	0,89	6,55	0,92
	55	302	1,98	0,84	6,60	0,91
350°C	60	347			10,8	0,96
	61	350	6,5	0,92	11,2	0,96
	62	349			11,0	0,94
	63	349			10,9	0,95
450°C	71	448			4,27	0,88
	72	448	11,0	0,95	4,32	0,91
	73	450			4,30	0,90

Direction Oy	Mesure N°	Temp. de transfor- mation	$\bar{\sigma}_0$ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	A eV	$\bar{\sigma}'_0$ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	A' eV
450°C	74	450			4,30	0,90
586°C	80	589			4,90	0,92
	81	590			4,80	0,89
	82	588	4,30	0,90	4,80	0,91
	83	585			4,80	0,91
	84	587			4,75	0,87

Tableau (VII,C)

Direction Oz	Mesure N°	Temp. de transfor- mation	$\bar{\sigma}_0$ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	A eV	$\bar{\sigma}'_0$ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	A' eV
300°C	101	302	7,05	0,92	34,7	1,06
	102	302	7,1	0,94	35,2	1,04
	104	300	6,95	0,94	35,0	1,03
	105	299	7,0	0,91	34,8	1,05
350°C	110	346			19,9	1,00
	111	352	35,0	1,05	19,8	1,03
	112	350			20,3	0,98
	114	349			20,0	1,01

Direction Oz	Mesure N°	Temp. de transfor- mation	$\bar{\sigma}_0$ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	A eV	$\bar{\sigma}_0'$ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	A' eV
450°C	122	449	20	1,02	21,8	1,03
	123	453			21,4	1,01
	124	448			21,6	1,02
	125	450			21,4	1,02
585°C	130	590	21,5	1,02	24,2	1,02
	131	588			24,8	1,04
	132	589			24,5	1,00
	133	585			24,6	1,01

RESUME: le tableau (VII,D) ci-dessous résume les résultats des trois tableaux ci-dessus:

Tableau (VII,D)

	θ en °C	300	350	450	586	
Direction OX	$\bar{\sigma}_0$ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	3,6	7,0	15,0	20,0	22,0
	A eV	0,88	0,91	0,95	0,97	0,97
Direction OY	$\bar{\sigma}_0$ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	2,0	6,5	11,0	4,30	4,80
	A eV	0,86	0,92	0,95	0,90	0,90

	θ en $^{\circ}\text{C}$	300	350	450	586	
Direction	σ_0 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	7	35	20	21,5	24,5
OZ	A eV	0,93	1,05	1,02	1,02	1,02

VII-3. INTERPRETATION DES RESULTATS.

1°) L'étude du tableau ci-dessus et des courbes types des figures 21,22,23,24 montre que:

a) les courbes $\text{Log } \sigma = f(1/T)$ (ou $\text{Log } R = g(1/T)$) se présentent sous la forme de droites ou de portions de droite, se coupant à la température de transition, sous réserve, comme nous le verrons plus loin, que le domaine des températures explorées soit assez restreint. En ce qui concerne les températures des transformations, on n'observe pas de décalages systématiques entre celles qu'indiquent les courbes de conductivité et celles observées par les autres méthodes.

b) les valeurs de l'énergie d'activation sont constantes (comme dans l'étude des poudres). De plus, et à la différence des poudres, les valeurs mesurées de σ_0 sont remarquablement constantes, ce qui revient à dire que les mesures sont parfaitement reproductibles. Les valeurs de A et de σ_0 sont définies à 2% près environ.

c) les valeurs de $\overline{\sigma}_0$ relatives au monocristal sont plus élevées que celles relatives au sulfate de potassium en poudre. Ces résultats sont conformes à l'hypothèse selon laquelle le courant dans une poudre passe par l'intermédiaire des surfaces de contact entre particules. La résistance d'une poudre doit donc être plus élevée et par suite la conductivité moins grande que celle d'un cristal unique

d) les énergies d'activation dans les directions Ox et Oy sont, jusqu'à 450°C, pratiquement égales: suivant Ox, A varie de 0,88 à 0,95 eV; suivant Oy cette même quantité varie de 0,86 à 0,95 eV. Il en est de même pour les conductivités limites $\overline{\sigma}_0$: suivant Ox, on assiste à une variation de $\overline{\sigma}_0$ de 3,6 à 15 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ alors que, suivant Oy, cette quantité varie de 2,0 à 11 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Ceci semble en accord avec la structure proposée pour K_2SO_4 : l'arrangement dans les plans xOy étant pratiquement hexagonal, il s'ensuit que Ox et Oy doivent jouer des rôles à peu près équivalents.

Par contre, dans la direction Oz, nous avons à la fois des énergies d'activation et des $\overline{\sigma}_0$ plus élevées: A varie de 0,93 à 1,05 eV et $\overline{\sigma}_0$ de 7 à 35 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Rappelons que, pour la poudre, l'énergie d'activation passait de la valeur 0,90 à la valeur 1,01 eV. Il semble donc que ce soit encore la direction Oz qui soit prépondérante dans l'énergie d'activation de la poudre.

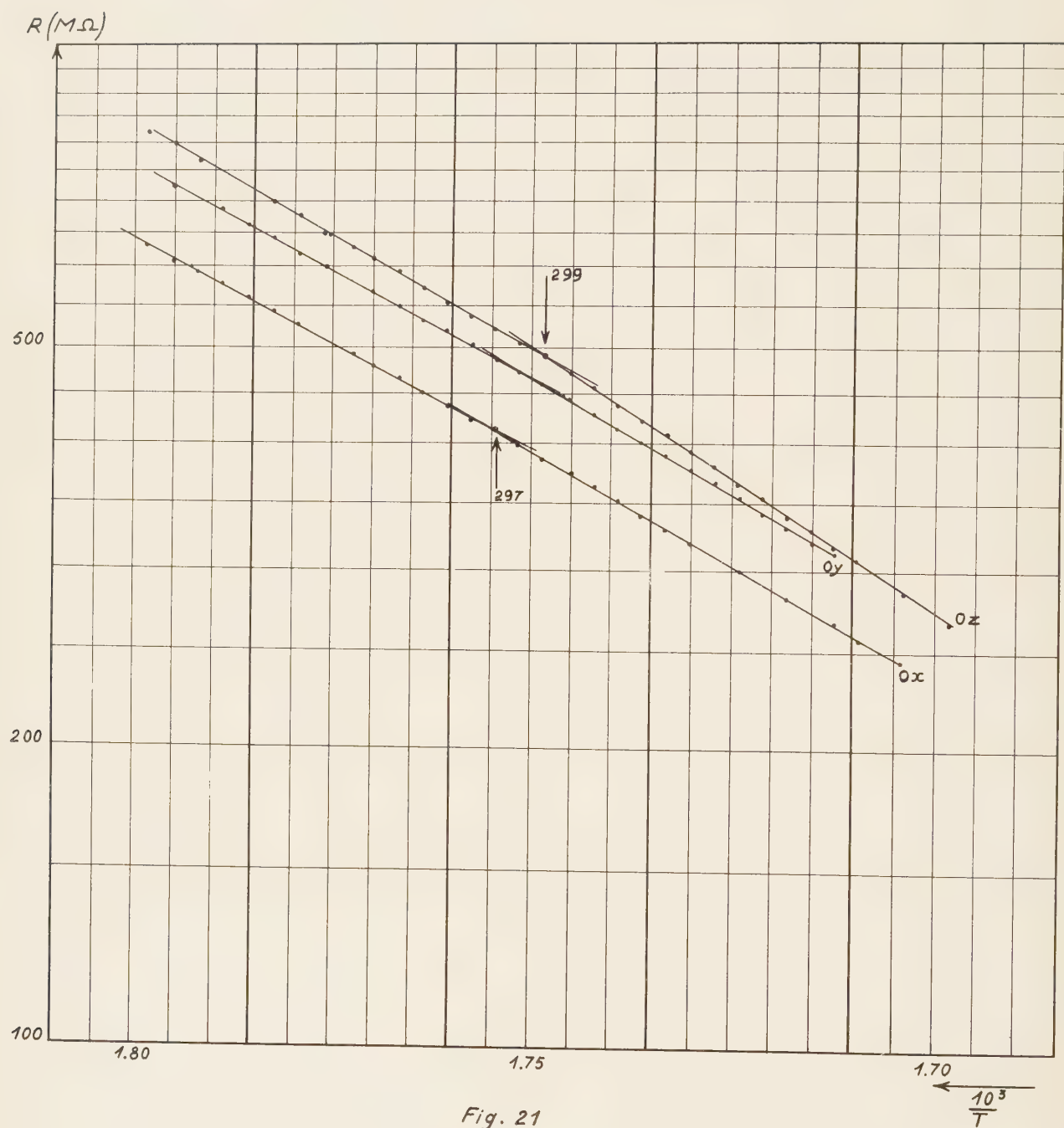


Fig. 21

Notons enfin que ces différences de conductivité limite ne proviennent pas forcément d'un nombre différent de défauts de réseau dans les trois directions cristallographiques, mais plutôt d'une vitesse de diffusion plus grande suivant Oz que suivant Ox ou Oy.

2°) TRANSFORMATION DE 300°C.

Cette transformation se marque, dans les trois directions, par une augmentation de l'énergie d'activation et, corrélativement, par une augmentation de σ_0 .

Suivant Ox, A varie de 0,88 à 0,91 eV et

$$\sigma_0 \text{ de } 6 \text{ à } 7 \, \Omega^{-1}\text{cm}^{-1};$$

Suivant Oy, A varie de 0,86 à 0,92 eV et

$$\sigma_0 \text{ de } 2 \text{ à } 6 \, \Omega^{-1}\text{cm}^{-1};$$

Suivant Oz, A varie de 0,93 à 1,05 eV et

$$\sigma_0 \text{ de } 7 \text{ à } 35 \, \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}.$$

On pourrait donner, pour cette variation de l'énergie d'activation, les mêmes explications que celles proposées pour la poudre, en rappelant que l'énergie d'activation calculée à partir de la pente des droites de conductivité représente en réalité la somme de l'énergie d'activation proprement dite E et du travail W_S nécessaire à la production d'un défaut de réseau. Les mesures de conductivité ne

permettent pas la séparation des deux termes.

Les courbes représentant les transformations dans les trois directions sont reproduites sur la figure 21.

3°) TRANSFORMATION DE 350°C.

Nous avons également, pour cette transformation et dans les deux directions cristallographiques Ox et Oy, des augmentations de A et par conséquent de σ_0 .

Suivant Ox, A varie de 0,91 à 0,95 eV et

$$\sigma_0 \text{ de } 7 \text{ à } 15 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1};$$

Suivant Oy, A varie de 0,92 à 0,95 eV et

$$\sigma_0 \text{ de } 6,5 \text{ à } 11 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}.$$

On pourrait s'en tenir à l'hypothèse déjà émise d'un accroissement du travail nécessaire à la formation d'un défaut de réseau par suite de l'augmentation de l'énergie du réseau.

Malheureusement cette explication n'est plus valable pour la troisième direction cristallographique Oz où nous notons une diminution de l'énergie d'activation, qui décroît de 1,05 à 1,02 eV, et une diminution de σ_0 de 35 à 20 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Il faudrait donc envisager, dans ce cas, soit une diminution de W_S (ce qui contredit l'hypothèse admise pour les deux autres directions), soit une diminution de

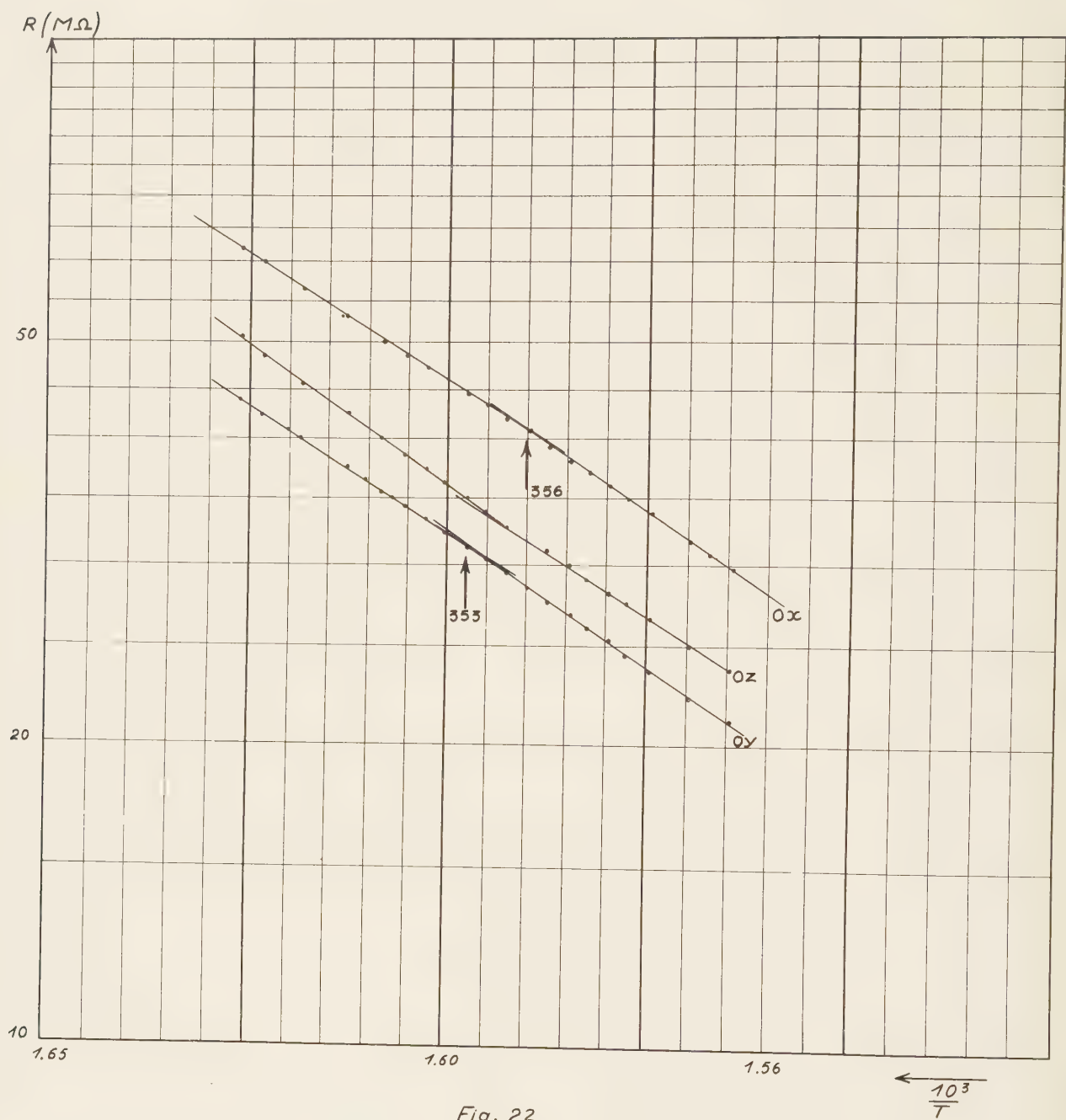


Fig. 22

l'énergie d'activation proprement dite E . Rappelons que cette dernière est une énergie qui permet à un défaut de réseau de franchir une barrière de potentiel de hauteur E entre les positions initiales et finales de ce même défaut. Elle dépend donc plus ou moins de l'énergie de liaison entre ions. La dilatation, plus grande dans la direction Oz que dans les directions Ox et Oy , pourrait, peut-être, s'accompagner d'un affaiblissement de ce lien et, par suite, de la diminution de l'énergie d'activation.

Notons que c'est à cette température que la vitesse d'accroissement du paramètre c de la maille orthorhombique diminue brusquement.

Les courbes représentant cette transformation dans les trois directions sont reproduites sur la figure 22.

4°) TRANSFORMATION DE 450°C.

On est ici en présence de phénomènes différents dans les trois directions: suivant Ox , on observe une augmentation de l'énergie d'activation de 0,95 à 0,97 eV et par suite une augmentation de σ_0 de 15 à 20 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$; suivant Oy , au contraire, on est en présence d'une diminution de A qui passe de 0,95 à 0,90 eV, pendant que σ_0 varie de 11 à 4,3 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$;

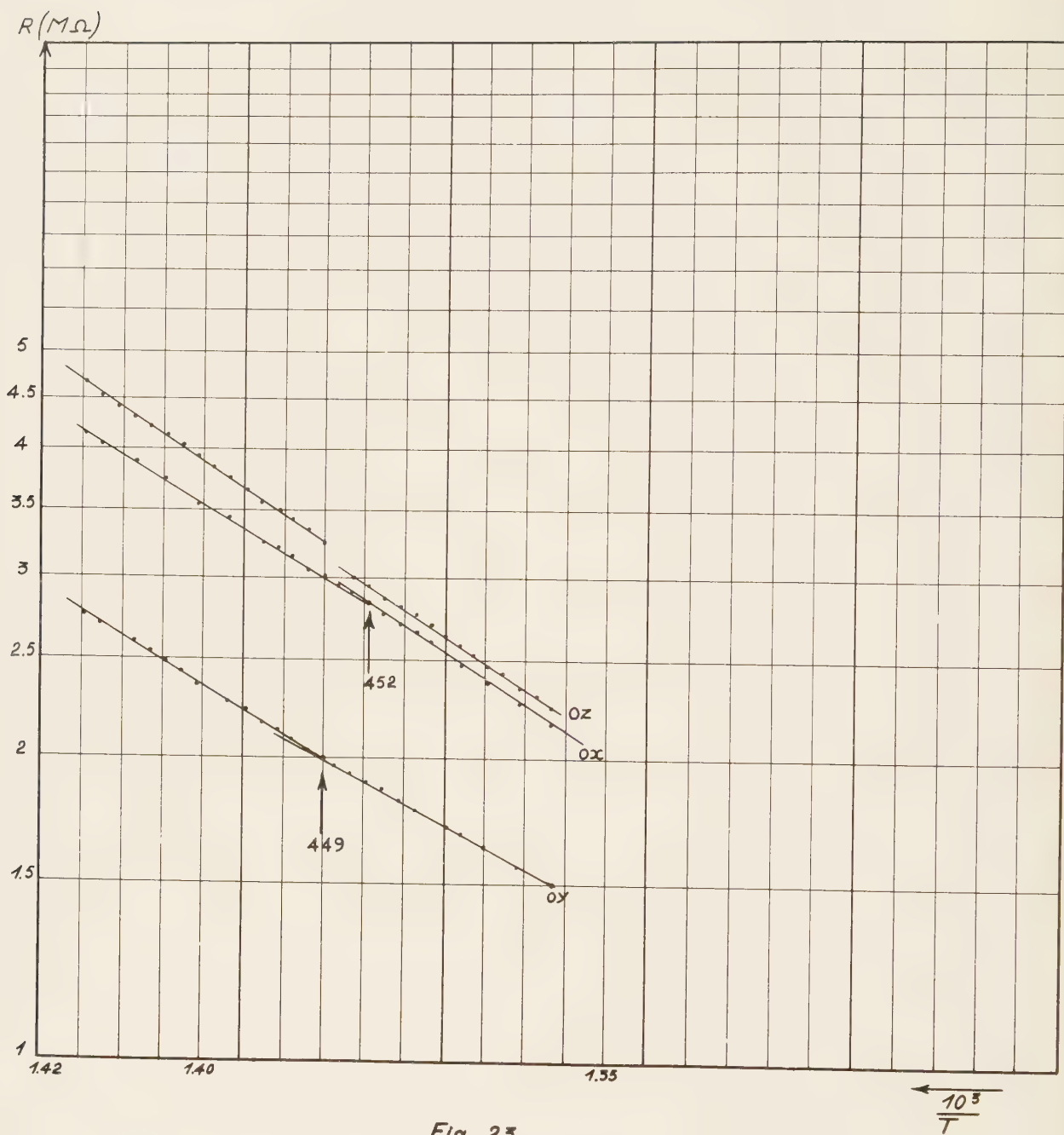


Fig. 23

Enfin, suivant Oz, l'énergie d'activation reste constante, mais $\overline{\sigma}_0$ marque une augmentation de 20 à 21,5 $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, soit 6% environ. Cette variation de $\overline{\sigma}_0$ suivant Oz correspondrait à une augmentation du nombre des défauts de réseau et par suite à un accroissement du volume.

Nous vérifions encore une fois que les phénomènes observés sur la poudre (augmentation de $\overline{\sigma}_0$ de l'ordre de 6%) semblent provenir uniquement de la direction cristallographique Oz.

Notons enfin, au sujet de la direction Oy, que c'est à 450° environ que le paramètre b marque un arrêt d'accroissement.

Les courbes représentant cette transformation sont reproduites sur la figure 23.

5°) TRANSFORMATION DE 586°C.

Pour cette transformation, et dans les trois directions cristallographiques, on ne note pas de variations positives ou négatives de l'énergie d'activation qui reste constante.

Par contre dans les trois cas, il existe des variations de $\overline{\sigma}_0$ qui sont :

- pour la direction Ox, une augmentation de 20 à 22 $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, soit 10% ;
- pour la direction Oy, une augmentation de 4,3 à 4,8 $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, soit 10% environ ;

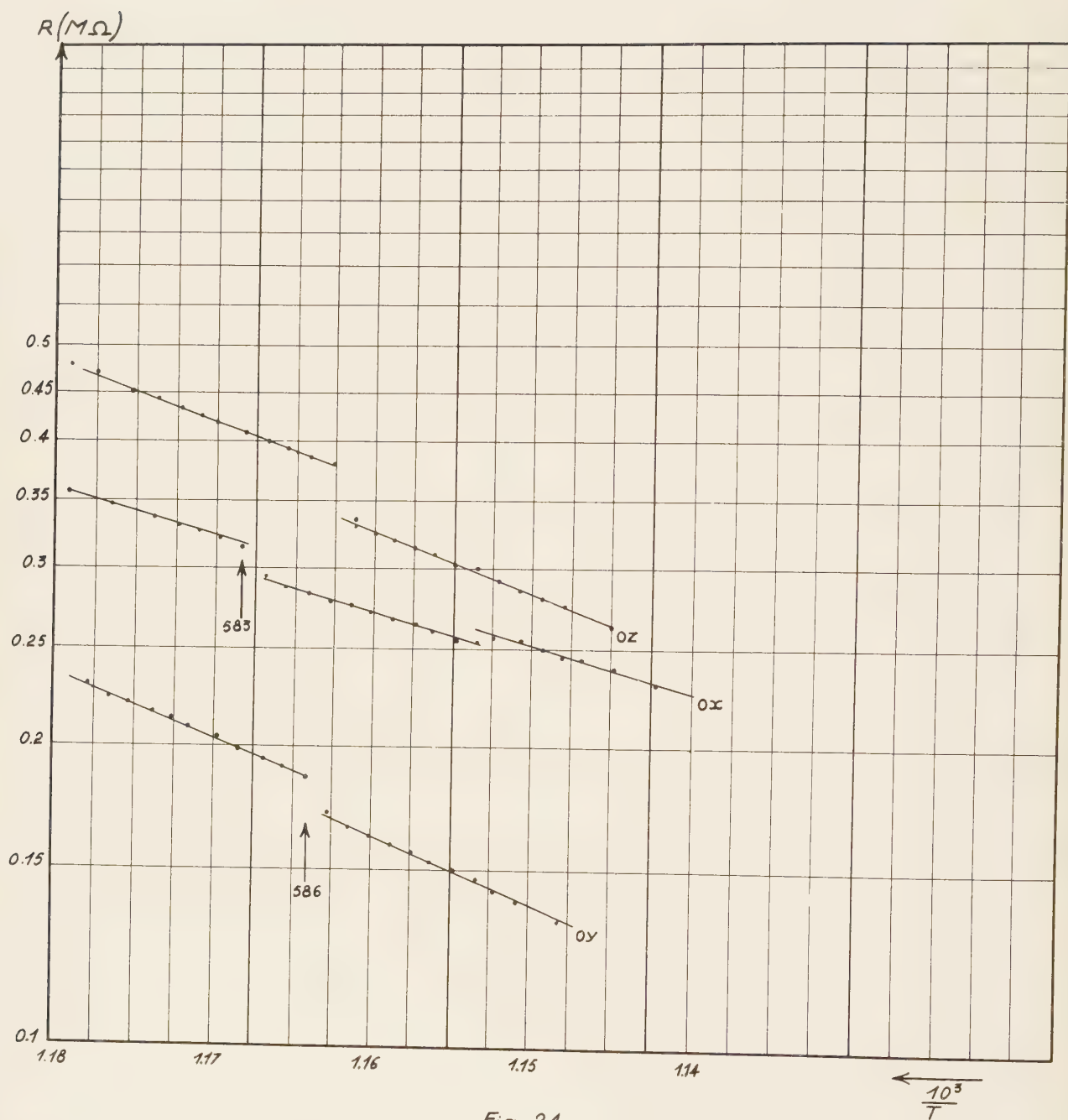


Fig. 24

- pour la direction Oz, une augmentation de 21,5 à 24,5 $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, soit 13% environ.

Les courbes représentant ces transformations sont reproduites sur la figure 24.

L'examen de l'accident de 586°, direction Ox, montre un phénomène non encore signalé : les courbes $\text{Log } R = g(I/T)$ se composent en fait de 3 et non de 2 segments de droite parallèles. Sur la figure 24, direction Ox, (et sur toutes les courbes relatives à cette direction autour de 586°) on note :

a) une diminution de R, c'est à dire une augmentation de σ_0 , de l'ordre de 10%. Cette augmentation se produit ici à 584°C. C'est cette température qui figure dans le tableau ci-dessus, de même qu'on a inscrit la variation de σ_0 relative à ce point.

b) une augmentation de R, c'est à dire une diminution de σ_0 , de l'ordre de 2 à 3%. Cette variation négative a lieu à la température de 594°C, soit 10° au dessus de ce que nous avons l'habitude de considérer comme température de transformation.

Ce phénomène est à rapprocher de la variation de longueur non rigoureusement isotherme et s'étalant sur 6 à 8° qu'avait montré la dilatométrie d'un monocristal, suivant la même direction. (cf. Chap. VI paragraphe 3). Il existe donc un lien certain entre les transformations que peut

subir un corps et les variations de sa conductivité, lien qui n'apparaît pas avec les théories actuelles.

VII-4. CONCLUSION.

Les courbes de Lehfeldt ($\text{Log } \sigma$ fonction de $1/T$) présentent indéniablement des accidents aux températures de transformation. Dans le cas du sulfate de potassium, il faut noter que les courbes $\text{Log } \sigma = f(1/T)$ ne sont des droites que dans des petits domaines de température ; si on agrandit ces domaines, on s'aperçoit que les courbes sont légèrement incurvées vers le haut.

$$\text{La loi } \sigma = \sigma_0 \exp \left(- \frac{A}{kT} \right)$$

ne peut donc être qu'une première approximation.

D'autre part, cette même loi impose, aux points de transformation, une relation entre σ_0 et A . En effet, aux "casures" de la courbe, pour une même conductivité σ , on a une variation de l'énergie d'activation qui, d'une valeur A , passe à la valeur A' . La température T étant fixe (pour ce point), il est obligatoire que σ_0 varie en passant de la valeur σ_0 à la valeur σ_0' . Entre ces grandeurs il existe la relation :

$$\sigma_0 \exp \left(- \frac{A}{kT} \right) = \sigma_0' \exp \left(- \frac{A'}{kT} \right),$$

c'est à dire :

$$\text{Log } \frac{\sigma_0}{\sigma_0'} = \frac{A - A'}{kT}.$$

Il n'est pas possible d'expliquer ce comportement, la loi ci-dessus ne tenant aucun compte des transitions du second

ordre.

Dans le cas du sulfate de potassium, les transformations du premier ordre ne se marquent que par des augmentations de σ_0 . Or, il semblerait normal que l'énergie d'activation variât avec le type de réseau cristallin, ce qui n'est pas le cas ici. Il est vrai que, pour le sulfate de potassium, la transformation polymorphique de 586° est paramorphique et n'affecte que peu la structure à basse température.

En ce qui concerne l'énergie d'activation proprement dite E et le travail W_s nécessaire à la formation d'un défaut de réseau, c'est à dire finalement en ce qui concerne l'énergie d'activation A somme des deux termes, il semblerait que cette grandeur dût varier avec la température, ne serait-ce que pour tenir compte de la dilatation du réseau. On peut donc suggérer que A ne soit pas indépendant de la température, mais contienne un terme de la forme cT .

Si nous mettons la conductivité sous la forme :

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(-\frac{(B-cT)}{kT} \right)$$

l'énergie d'activation serait $B-cT$ ce qui permettrait d'expliquer la concavité vers le haut de la courbe de conductivité. Dans cette hypothèse, B serait l'énergie d'activation au zéro absolu et cT un terme correctif dépendant de la température, c'est à dire tenant compte de la dilatation du réseau et de la modification des fréquences d'oscillation des atomes, donc finalement des liaisons interioniques.

Le terme cT doit d'ailleurs être petit devant B (dans le cas de K_2SO_4), les courbes de Lehfeldt étant peu incurvées.

Au passage par une transition du deuxième ordre, il n'y a pas de modification du réseau: par suite le terme B doit rester constant. Par contre, il y a un désordre plus grand, par conséquent une modification du paramètre c qui caractérise indirectement l'ordre. A la température de transition T , on devrait avoir :

$$\overline{\sigma}_c \exp - \frac{B-cT}{kT} = \overline{\sigma}_c' \exp - \frac{B-c'T}{kT}$$

soit :

$$\text{Log } \frac{\overline{\sigma}_c}{\overline{\sigma}_c'} = \frac{(c'-c)}{k} .$$

Pour une transformation du premier ordre, il existe une modification du réseau et par conséquent B et c devraient varier au passage par la température de transformation. Dans notre cas, on ne note pas de variation de l'ensemble $B-cT$; peut être peut-on l'expliquer par la faible importance de la modification structurale intervenant à 586°C .

Il faut bien noter que cette théorie n'est qu'une hypothèse de travail, s'ajoutant aux très nombreuses hypothèses existant déjà. Elle doit être étayée par d'autres résultats.

Parmi les hypothèses déjà existantes, on a suggéré de mettre la conductivité sous la forme :

$$\sigma = \overline{\sigma}_c \exp \frac{-A}{kT} + \overline{\sigma}_c' \exp \frac{-A'}{kT} ,$$

le premier terme représentant la conductivité par cation, le second par anion, A' étant beaucoup plus grand que A .

Ceci permet de mieux respecter la neutralité superficielle du cristal puisque cation et anion migrent vers la surface. Toutefois, l'influence du deuxième terme ne se ferait pas sentir de façon brutale, mais interviendrait progressivement dans la conductivité totale et n'expliquerait donc pas les transitions de deuxième espèce.

Nous avons vu que, dans le cas du sulfate de potassium, les transformations du premier ordre se marquaient par des augmentations du nombre des défauts de réseau. On peut donner une valeur approximative de ce nombre.

Nous avons vu, au chapitre IV, que la densité mesurée était de 2,662 alors que la densité calculée à partir des rayons X était de 2,668. La densité calculée à partir des rayons X suppose une occupation totale des noeuds du réseau. Elle est donc proportionnelle à N , nombre total d'ions. La densité mesurée, au pycnomètre par exemple, tient compte de l'occupation réelle de ces noeuds, c'est à dire des n défauts du réseau. Elle est donc proportionnelle à $N-n$. On peut écrire :

$$\frac{d}{d_x} = \frac{N-n}{N} = 1 - \frac{n}{N}, \text{ donc } \frac{n}{N} = \frac{d_x - d}{d_x}.$$

Ce calcul conduit à $\frac{n}{N} \simeq 2 \times 10^{-3}$, valeur acceptable.

Nous avons vu (chapitre III, §4) que :

$$\frac{n}{N} \simeq \exp \left(- \frac{W_s}{kT} \right).$$

Il est donc aisé de calculer le travail nécessaire à la formation d'un défaut de réseau, c'est à dire, finalement, de

calculer l'énergie cohésive du cristal. On trouve pour cette valeur environ 70 kcal/mole. Cette énergie cohésive est certainement beaucoup trop faible. Sa valeur est, en général, de l'ordre de 150 à 200 kcal/mole (28). Cet écart provient de ce que les densités ne sont pas connues avec assez de précision. Pour la densité mesurée (au pycnomètre par exemple), on trouve, suivant les auteurs, des valeurs comprises entre 2,578 et 2,665, soit en moyenne :

$$d = 2,662 \pm 0,003.$$

En ce qui concerne d_x , et en ne supposant que des erreurs sur le volume de la maille, on trouve $d_x = 2,668 \pm 0,006$. La précision sur ces deux valeurs est donc très satisfaisante, mais elle devient très mauvaise lorsqu'on effectue la différence $d_x - d$.

Il faut tout de même noter que ces valeurs sont assez près de la réalité puisque nous avons, d'une part, $d_x > d$ et que, d'autre part, nous atteignons l'ordre de grandeur du nombre de défauts de réseau et de l'énergie cohésive.

En résumé, il paraît probable que la loi habituelle de la conductivité n'est pas à même d'expliquer tous les phénomènes et, en particulier, les transitions du deuxième ordre. On pourrait peut-être l'améliorer en faisant dépendre l'énergie d'activation de la température. Toutefois, pour conclure à la validité de cette hypothèse, des mesures de conductivité sur d'autres monocristaux sont indispensables.

Il est certain, en toute hypothèse, que, dans le cas du sulfate de potassium, les courbes de conductivité sont affectées par les transformations du premier et du deuxième ordre qui se marquent, les premières, par des augmentations de σ_0 , les secondes, par des variations dans la pente des courbes représentatives.

CHAPITRE VIII

CONCLUSION GENERALE

L'analyse thermique différentielle, la dilatométrie, la conductivité électrique, les rayons X sont autant de méthodes qui ont permis de mettre en évidence trois nouvelles transformations du sulfate de potassium et d'apporter des précisions sur la transformation polymorphique de 586°C .

1°) METHODES EMPLOYEES.

a) La méthode employée la plus simple est l'analyse thermique différentielle. Elle a l'avantage d'être rapide et permet de découvrir si un corps présente ou non des transformations. Dans l'affirmative, elle donne avec une bonne précision la température des accidents. Malheureusement, elle ne permet pas souvent de conclure sur l'ordre d'une transformation et ne peut donner aucun renseignement quantitatif sur la chaleur spécifique ou sur la chaleur latente de transformation du corps étudié.

b) La dilatométrie est aussi une méthode simple. Elle est un peu plus difficile à mettre en oeuvre par suite de la nécessité de préparer un barreau de longueur donnée pour étudier le produit. Mais, à côté de ce léger inconvénient, elle présente l'avantage d'indiquer très rapidement

les variations isothermes de volume qui peuvent éventuellement se produire. Sa précision (de l'ordre de 3 à 4%) est satisfaisante.

c) Nous lui avons adjoint une mesure de l'enthalpie. Cette méthode est extrêmement longue à mettre en oeuvre. On doit plutôt l'employer dans les régions de transformation déjà précisées par l'une ou l'autre des deux premières méthodes. Elle a l'avantage de donner les valeurs de la chaleur latente de transformation.

d) La conductivité électrique est une méthode récente dans l'étude des transformations du corps pur. Il est certain (au moins pour K_2SO_4) qu'elle met en évidence, de la même façon que l'analyse thermique différentielle, les transformations du premier ou du deuxième ordre. Dans l'état actuel de la question, il est nécessaire d'être très prudent dans l'interprétation des courbes obtenues. On peut dire, à ce propos, qu'on pourrait, peut-être, lier l'augmentation de volume et l'augmentation du nombre des défauts de réseau et qu'il n'est pas déraisonnable de supposer, dans l'expression de l'énergie d'activation, l'existence d'un paramètre dépendant de l'ordre dans le réseau.

Il serait indispensable d'étendre les mesures de conductivité à des monocristaux d'autres composés pour essayer de déterminer l'influence des transformations du premier et du deuxième ordre sur cette grandeur.

e) La dernière méthode que nous avons utilisée est l'étude aux rayons X. Ce travail a été effectué au diffractomètre C.G.R. La méthode est extrêmement longue à mettre en oeuvre. Mais je crois qu'elle est indispensable à la compréhension du mécanisme des transformations. Il semble nécessaire d'accorder plus d'attention à l'étude cristallographique d'un corps siège de transformations polymorphiques ou de deuxième espèce et de ne pas se borner à une étude purement thermodynamique des coefficients thermiques.

L'étude aux rayons X a permis le calcul des coefficients de dilatation suivant les trois directions cristallographiques et a permis de préciser les contributions de chacun des axes à l'augmentation de volume lors de la transformation isotherme. Dans ce dernier cas, elle a montré l'impérieuse nécessité de travailler sur un monocristal si on veut obtenir des résultats reproductibles.

2°) ECHANTILLONS UTILISES.

Les mesures ont été effectuées sur deux types d'échantillon: le sulfate de potassium en poudre (comprimé ou non, séché ou non, etc.) et un monocristal du même produit.

Il est certain que pour l'analyse thermique différentielle, qui ne donne aucun résultat quantitatif, il n'est pas nécessaire d'opérer sur un monocristal. Ceci est d'ailleurs un avantage à l'actif de l'analyse thermique. Par

contre, quand on veut obtenir des résultats quantitatifs, il est strictement indispensable d'opérer sur un cristal unique.

En ce qui concerne la dilatométrie, on doit considérer comme inexacte la proposition tendant à admettre l'isotropie par compensation des barreaux microcristallins de sulfate de potassium. Nous avons vu que cette hypothèse conduisait à des résultats trois fois trop grands.

La mesure de la conductivité limite donne des résultats dont les ordres de grandeur sont très dissemblables d'une expérience à l'autre si l'on opère sur une poudre. Dans ce cas encore, les mesures sur un monocristal donnent des résultats beaucoup plus cohérents.

Il serait donc indispensable, si on veut préciser les théories des transformations du premier et du deuxième ordre, et par suite la théorie du solide, de refaire certaines mesures effectuées sur des poudres cristallines.

3°) TRANSFORMATION DE 586°C.

La transformation de 586°C pose un problème. Elle devrait être, selon PAULING et BUEGER, une transition dite de "vibration-rotation". Dans cette hypothèse, les anions oscillant autour d'une position d'équilibre à basse température entreraient en rotation autour de cette même position à la température de transformation. Mais, en fait, la

rotation complète est impossible pour des raisons purement géométriques et l'entropie de fusion du sulfate de potassium est très nettement supérieure aux valeurs empiriques normales pour les cristaux dont les éléments constitutants présentent la symétrie sphérique (30). Cette valeur est en effet de 3,4 cal/degré x mole (K_2SO_4 : 6,5 cal/degré x mole). Il faut en conclure que, dans la forme hexagonale, les anions SO_4 ont des orientations privilégiées et ne tournent pas encore librement. On peut donc concevoir un désordre statistique d'orientation dans lequel les anions prennent deux ou plusieurs orientations fixes d'égale probabilité, et on peut introduire le terme de "rotation gênée".

4°) LES TRANSFORMATIONS DES SULFATES ALCALINS.

Il est intéressant de comparer les données des tables de constantes relatives au groupe des sulfates alcalins. Le tableau ci-dessous résume ces données.

	Rayon ionique du cation Å	Temp. de trans- forma- tion °C	Chaleur de trans- forma- tion kcal mole	Entro- pie de trans- forma- tion cal °x mole	Temp. de fusion °C	Chaleur de fusion kcal mole	Entro- pie de fusion cal °x mole
Li_2SO_4	0,60	575	6,8	8,4	859	(2,5)	(2,2)
Na_2SO_4	0,95	V→III: 185	0,7	1,4	890	6,1	5,2
		III→I: 240	2	3,9			
K_2SO_4	1,33	450 586	- 2	- 2,3	1076	8,75	6,5
Rb_2SO_4	1,48	657	(0,35)	(0,4)	1074	(7,7)	(5,7)
Cs_2SO_4	1,69	660	-	-	1020	(6,8)	(5,2)

Dans ce tableau, certaines valeurs figurent entre parenthèses; elles ont été calculées par Huttner et Tammann (2) à partir de valeurs relatives résultant de l'examen de courbes analogues à celles de l'analyse thermique différentielle, le corps de référence étant le sulfate de sodium. Elles doivent donc être considérées avec prudence.

a) On remarque la quasi égalité des entropies de fusion, sauf dans le cas du sulfate de lithium que nous réservons pour l'instant. Pour tous ces sels, on devra donc considérer une hypothèse de "rotation gérée" des anions dans leur structure à haute température.

b) Les chaleurs de transformation isotherme diminuent avec l'augmentation du rayon ionique. Ceci est à rapprocher des variations de volume relativement fortes que subissent Na_2SO_4 et K_2SO_4 lors de leurs transformations.

D'autre part, j'ai effectué des mesures d'analyse thermique différentielle qui semblent montrer, compte tenu du peu de précision de la méthode, que dans le cas du sulfate de césium certainement, et peut être dans le cas de Rb_2SO_4 , la transformation de 660°C environ serait d'ordre supérieur. Dans le cas du sulfate de rubidium, on ne peut pas conclure sur l'ordre de la transformation avec la seule analyse thermique, mais on peut dire que, si la transformation est du premier ordre, elle est extrêmement faible.

On peut donc penser que, pour les cations de faible rayon, la transformation apparaît brusquement en libérant une chaleur latente et en s'accompagnant d'une nette variation de volume. La transformation serait plus progressive pour les rayons ioniques plus grands, ce qui diminuerait la chaleur latente et pourrait la supprimer. C'est la première fois, à notre connaissance, qu'on signale un tel passage de transformations brusques à des transformations continues.

Pour tenter d'expliquer ce phénomène, on pourrait émettre l'hypothèse suivante: le retournement d'un anion (dans le cas de deux positions d'égale probabilité) dépendrait du rayon ionique. Pour les composés à cations peu volumineux, le retournement d'un anion entraînerait immédiatement le changement d'orientation des anions voisins et le processus gagnerait de proche en proche tout le réseau. Ainsi, la chaleur de transformation, pour l'ensemble des anions, se trouverait libérée en une seule fois.

Si le rayon ionique croît, la transformation n'affecterait pas simultanément tous les anions. Le changement d'orientation d'un anion aurait lieu indépendamment des voisins et la chaleur de transformation se répartirait sur un plus grand intervalle de température. Ceci suppose évidemment que l'action d'un anion sur son voisin diminue lorsque le rayon ionique augmente. Remarquons alors que, pour des raisons purement géométriques, les distances

anion-anion sont plus grandes quand le rayon des cations est lui même plus grand et qu'il semble alors normal d'admettre une diminution des actions entre anions. On peut penser aussi que les cations, en tant qu'éléments de liaison, jouent un rôle dans la transformation en contribuant à la propagation des modifications du réseau provoqués par le retournement d'un anion, et ceci d'autant plus qu'ils sont moins déformables.

Le sulfate de lithium diffère des autres sulfates dans beaucoup de ses propriétés. La forme à haute température est cubique. La faible entropie de fusion de Li_2SO_4 serait plutôt due à la mobilité des ions lithium. De la même façon que la mobilité des électrons abaisse l'entropie de fusion des métaux par rapport à celle des cristaux (2 au lieu de 3,4 cal/degré x mole), la mobilité des ions lithium interviendrait pour une large part dans l'entropie de transformation et diminuerait d'autant l'entropie de fusion.

Il serait nécessaire d'effectuer des mesures dilatométriques et des mesures d'enthalpie sur Rb_2SO_4 et Cs_2SO_4 . Il serait non moins indispensable de compléter ces mesures par une étude aux rayons X.

5°) LES MESURES DE CONDUCTIVITE.

Les mesures de conductivité débordent un peu le cadre traditionnel de l'étude des transformations. Elles sont néanmoins indispensables si on veut pénétrer plus avant dans

l'étude du solide. Il n'est pas impossible de supposer une liaison entre la théorie des défauts de réseau et la théorie de l'ordre dans les cristaux. Il serait alors nécessaire de considérer, comme position d'ordre, non seulement les sites normalement occupés par des ions ou des atomes, mais aussi les "trous" existant normalement, le passage d'un ion d'une de ces positions à une autre créant à la fois un désordre local et un défaut de réseau.

Il serait indispensable, avant de s'engager dans cette voie, que d'autres mesures de conductivité fussent effectuées sur d'autres composés et en plus grand nombre possible.

6°) RESUME DES CARACTERISTIQUES DES TRANSFORMATIONS DU SULFATE DE POTASSIUM.

Les transformations présentées par le sulfate de potassium sont au nombre de quatre. Elles sont caractérisées par les résultats suivants :

a) TRANSFORMATION DE 300°C.

Deuxième ordre.

Variation de α de 50.10^{-6} à 42.10^{-6} .

Augmentation de l'énergie d'activation.

Disparition de raies de diffraction X. Diminution du taux d'accroissement du paramètre c.

b) TRANSFORMATION DE 350°C.

Deuxième ordre.

Variation de α de 53.10^{-6} à 46.10^{-6} .

Augmentation de l'énergie d'activation.

Disparition de raies de diffraction X. Diminution du taux d'accroissement des paramètres b et c.

c) TRANSFORMATION DE 449°C.

Premier ordre très faible.

Variation de V non mesurable.

Augmentation de la conductivité limite (A reste constant).

Fin de disparition des raies de diffraction X. Arrêt d'accroissement des paramètres a et b; croissance plus rapide de c.

Très faible modification du réseau.

d) TRANSFORMATION DE 586°C.

Premier ordre.

Augmentation isotherme de volume de 24% .

Chaleur de transformation isotherme de 2 kcal/mole.

Entropie de transformation de 2,3 cal/deg x mole.

Constance de A, augmentation de la conductivité limite.

Modification du réseau portant surtout sur le paramètre c.

Transformation paramorphique, malgré la notable discontinuité de volume.

Ceci résume, très succinctement, les résultats que nous avons obtenus dans l'étude du sulfate de potassium.

RESUME.

La première partie de ce travail traite de l'étude du sulfate de potassium en poudre. Trois nouvelles transformations de ce corps ont été mises en évidence par analyse thermique différentielle, dilatométrie et mesure de la conductivité électrique. Les deux premières transformations (300 et 350°C) sont du deuxième ordre. La transformation de 450°C a nécessité la confrontation des résultats donnés par les trois méthodes ci-dessus pour conclure sur sa nature: la transformation de 450° est du premier ordre, mais avec une variation de volume extrêmement faible.

La dilatométrie du sulfate de potassium en poudre a permis le calcul des coefficients de dilatation et le calcul de la variation isotherme de longueur se produisant lors de la transformation polymorphique de 586°C. La chaleur latente et la variation d'entropie, accompagnent cette transformation, ont été calculées à partir de mesures d'enthalpie.

L'étude de la conductivité électrique du produit pulvérulent a montré que seules les mesures de l'énergie d'activation A étaient valables; les valeurs de la conductivité limite σ_0 sont très affectées par les conditions opératoires dont l'influence a été étudiée succinctement.

Les diagrammes de rayons X, obtenus au diffractomètre que nous avons équipé d'une chambre à haute température, ont permis de suivre les variations des paramètres de la maille de sulfate de potassium jusqu'à 600° environ. Des hypothèses sur le changement de structure accompagnant la transformation de 586° ont été déduites des disparitions et apparitions de raies de diffraction. Nous avons également déduit des mesures aux rayons X la valeur des coefficients de dilatation suivant les trois directions cristallographiques : ces valeurs sont très différentes suivant les axes, ce qui nous a conduit à préparer, puis à étudier, un monocristal de sulfate de potassium.

L'étude dilatométrique suivant les trois directions cristallographiques a été effectuée sur un cristal unique, obtenu par fusion et refroidissement lent, puis taillé parallèlement aux axes. Les coefficients de dilatation linéaire et cubique ont été mesurés, ainsi que la variation isotherme de longueur à la température de transformation de 586° . On a mis en évidence une dilatation isotherme négative dans une direction (Ox) et des dilatations isothermes positives dans les deux autres directions (Oy et Oz). On a ainsi montré qu'il était impossible de considérer une poudre agglomérée comme isotrope par compensation.

Enfin, des mesures de conductivité électrique du monocristal, dans les trois directions cristallographiques,

ont permis :

- a) de calculer les valeurs de ζ_0 et de A;
- b) de donner une valeur approchée du nombre des défauts de réseau;
- c) de montrer que l'étude de la conductivité est aussi un moyen de recherche des transformations du premier et du deuxième ordre.

La comparaison des résultats, obtenus dans l'étude du cristal unique et dans l'étude de la poudre, ont montré que la direction Oz était pratiquement responsable à elle seule des phénomènes observés. Ce dernier fait confirme les hypothèses émises sur la structure du sulfate de potassium.

Enfin, la comparaison des chaleurs latentes de fusion et de transformation des sulfates alcalins permet d'envisager une rotation gênée des anions dans la forme stable à haute température. Grâce à la comparaison des rayons ioniques des cations, on peut expliquer le comportement des différents corps de la série.

BIBLIOGRAPHIE.

1. MALLARD, Bul.Soc.Chim.,5,1882;p.219.
2. HUTTNER et TAMMANN,Z.Anorg.Chem.,43,1905,p.215.
3. KURNAKOW, J.Russ.Phys.Chem.,37,1905,p.230.
4. HARE, Phil.Mag.,48,1923,p.412.
5. AMADORI,Rend.Linc.,22,1913,p.453.
6. EWALD et HERMANN,Strukturbericht,377,1926,p.1913.
7. SYKES,Proc.Roy.Soc.,148,1935,p.422.
8. JAFFRAY,J.Rech.C.N.R.S.,3,1947,p.157.
9. BERNARD et JAFFRAY,C.R.Acad.Sc.,240,1954,p.1078.
10. HARE,Phil.Mag.,48,1924,p.418.
11. SHOMATE et NAYLOR,J.Am.Chem.Soc.,67,1945,p.72.
12. SOUTHARD,J.Am.Chem.Soc.,63,1941,p.3142.
13. GINNINGS et FUKUKAWA,J.Am.Chem.Soc.,75,1953,p.525.
14. JAFFRAY,Soc.Franc.Phys.,Nancy,1954.
15. ZENER,dans"Imperfections in nearly perfect crystals"
New-York,1952,p.289.
16. TOURNARIE,J.Phys.et Rad.,15,1954,p.11 A.
17. LIPSON,Acta Cryst.,2,1949,p.43.
18. ROBINSON,J.Phys.Chem.,62,1958,p.925.
19. WYCKOFF,Crystal Structures.
20. BERNARD et JAFFRAY, J.Phys. et Rad.,6,1958,p.616.
21. BREDIG,J.Am.Chem.Soc.,64,1942,p.747.
22. HESSE, Acta Cryst.,1,1948,p.200.

23. VALETON, d'après BUCKLEY, Crystal Growth, New-York, 1951.
24. BERNARD et JAFFRAY, C.R. Acad.Sc., 242, 1956, p.2512.
25. LAZARUS et CHIPMAN, Rev.Sc.Inst., 22, 1951, p.211.
26. PORTER et SPILLER, The Barker Index of Crystals, I, Part 2, Cambridge.
27. DE SENARMONT, Ann.Chim.Phys., 3^o série, 33, 1851, p.411.
28. SEITZ, Théorie moderne des solides, p.97.
29. PAULING, Nature of the chemical bond, p.346.
30. EUCKEN, Z.Anorg.Chem., 55, 1942, p.163.
31. UBBELHODE, Quart.Rev., 4, 1950, p.356.

TABLE DES MATIERES.

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE.	
I.1. Principe de l'analyse thermique différentielle.	7
I.2. Etude du sulfate de potassium.	10
1°) Appareillage. Mode opératoire.	10
2°) Résultats.	12
I.3. Interprétation des résultats.	17
CHAPITRE II : DILATOMETRIE ET DETERMINATION DE L'ENTHALPIE.	
PREMIERE PARTIE : DILATOMETRIE.	21
II.1. Préparation des échantillons de sulfate de potassium.	22
II.2. Calculs préliminaires au dépouillement des plaques.	23
II.3. Résultats expérimentaux jusqu'à 550°C.	26
II.4. Etude de la transformation de 586°C.	32
II.5. Valeur des coefficients de dilatation.	35
II.6. Valeur de l'entropie de transformation.	37
DEUXIEME PARTIE : DETERMINATION DE L'ENTHALPIE.	
II.7. Appareil. Mode opératoire.	39
II.8. Principe de la méthode.	40
II.9. Résultats expérimentaux.	42
II.10. Conclusion.	44

	Pages
CHAPITRE III : CONDUCTIVITE ELECTRIQUE.	45
III.1. Appareillage. Mode opératoire.	47
III.2. Etudes préliminaires.	48
1°) Influence de la vapeur d'eau.	48
2°) Influence de la force de compression.	49
3°) Influence du passé thermique de l'échantillon	50
III.3. Résultats expérimentaux.	51
III.4. Théorie succincte.	54
III.5. Interprétation des résultats.	58
III.6. Conclusion.	62
CHAPITRE IV. ETUDE AUX RAYONS X.	
IV.1. Appareillage. Préparation de l'échantillon	63
IV.2. Dépouillement des diagrammes.	66
IV.3. Diagrammes à température ordinaire.	68
IV.4. Adaptation d'un four au diffractomètre.	73
IV.5. Etude à haute température ($20 < \theta < 580^{\circ}\text{C}$).	76
IV.6. Etude à 600°C .	78
IV.7. Résultats.	80
IV.8. Conclusion.	94
CHAPITRE V. PREPARATION D'UN MONOCRISTAL DE SULFATE DE POTASSIUM.	
V.1. Obtention d'un cristal unique.	97
1°) Voie humide.	97
2°) Voie sèche.	99

	Pages
V.2. Taille et vérification du cristal	100
CHAPITRE VI. DILATOMETRIE D'UN MONOCRISTAL DE SULFATES DE POTASSIUM.	
VI.1. Dilatométrie suivant une direction parallèle à Oz.	106
VI.2. Dilatométrie suivant une direction parallèle à Oy.	109
VI.3. Dilatométrie suivant une direction parallèle à Ox.	113
VI.4. Comparaison des résultats et conclusion.	116
CHAPITRE VII. CONDUCTIVITE D'UN MONOCRISTAL DE SULFATE DE POTASSIUM.	
VII.1. Etudes préliminaires.	123
VII.2. Résultats.	124
VII.3. Interprétation des résultats.	129
VII.4. Conclusion.	140
CHAPITRE VIII. CONCLUSION GENERALE.	
1°) Méthodes employées.	146
2°) Echantillons utilisés.	148
3°) Transformation de 586°C.	149
4°) Transformations des sulfates alcalins.	150
5°) Les mesures de conductivité.	153
6°) Résumé des caractéristiques des transformations de K_2SO_4 .	154
RESUME.	157
BIBLIOGRAPHIE.	160

D E U X I E M E T H E S E .

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE :

INTERFERENCES PAR DOUBLE REFRACTION EN LUMIERE BLANCHE;
APPLICATION A LA CROISSANCE CRISTALLINE.

Vu et approuvé :

Clermont-Ferrand, le 12 Mai 1961

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

P. REMY

Vu et permis d'imprimer :

Clermont-Ferrand, le 18 Mai 1961

Le Recteur de l'Académie de Clermont-Ferrand,

E. LAPALUS.

Edité par

LE CENTRE UNIVERSITAIRE D'EDITIONS

64, Avenue d'Italie

CLERMONT-FERRAND

Dépôt légal : Deuxième trimestre 1961

